

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Juni 2003 (26.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/052014 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 183/04,  
C08L 83/04, C08J 7/04, C09D 4/00, C03C 17/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12486

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. November 2002 (08.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

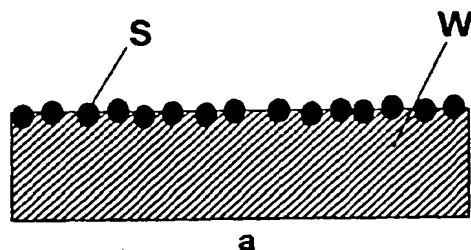
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 60 053.4 6. Dezember 2001 (06.12.2001) DE  
102 49 453.3 24. Oktober 2002 (24.10.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-  
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

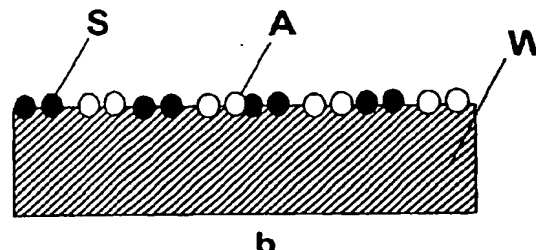
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHNLE, Adolf  
[DE/DE]; Greifenberger Strasse 30, 45770 Marl (DE).  
JOST, Carsten [DE/DE]; Bebelstrasse 14 a, 45770 Marl  
(DE). SCHLEICH, Bernhard [AT/DE]; Hindemithweg  
2, 45657 Recklinghausen (DE). NUN, Edwin [DE/DE];  
Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). SCHMIDT,  
Friedrich, Georg [DE/DE]; Brukterer Strasse 46, 45721  
Haltern am See (DE). ABBENHUIS, Hendrikus, Cor-  
nelis, Louis [NL/NL]; Het Puyven 49, NL-5672 RB  
Nuenen (NL).(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT  
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; In-  
tellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau  
1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STRUCTURED SURFACES HAVING ELEVATIONS AND DEPRESSIONS, METHOD FOR PRODUCING SUR-  
FACES OF THIS TYPE AND THE USE THEREOF(54) Bezeichnung: STRUKTURIERTE OBERFLÄCHEN MIT ERHEBUNGEN UND VERTIEFUNGEN, VERFAHREN ZUR  
HERSTELLUNG SOLCHER OBERFLÄCHEN SOWIE DEREN VERWENDUNG

a



b

(57) Abstract: The invention relates to structured surfaces having elevations and depressions, which contain polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster units. Surfaces of this type can, for example, contain hydrophobic, abrasion-resistant, and scratch-resistant properties and/or self-cleaning properties. These surfaces can also be rendered non-reflective. The inventive surfaces are obtained by applying polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compounds to a surface and fixing them thereon. In a particular implementation of the inventive method, the polyhedral oligomeric silicon-oxygen cluster compound, during processing, migrates to the surface and is fixed thereon.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft strukturierte Oberflächen mit Erhebungen und Vertiefungen, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen. Solche Oberflächen können z. B. hydrophobe, abrieb- und kratzfeste Eigenschaften und/oder selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Ebenso können solche Oberflächen entspiegelt sein. Die erfindungsgemässen Oberflächen werden dadurch erhalten, dass polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen auf eine Oberfläche aufgebracht und dort fixiert werden. In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens wandert die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung während der Verarbeitung an die Oberfläche und wird dort fixiert.



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Strukturierte Oberflächen mit Erhebungen und Vertiefungen, Verfahren zur Herstellung solcher Oberflächen sowie deren Verwendung**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine strukturierte Oberfläche mit Erhebungen und  
5 Vertiefungen sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Oberflächen und die Verwendung dieser Oberflächen.

Strukturierte Oberflächen mit Erhebungen und Vertiefungen werden heutzutage vielfach eingesetzt. Durch die Strukturiertheit der Oberfläche ergibt sich eine gewisse Rauheit, die für  
10 verschiedene Anwendungen von Vorteil ist.

Ein Einsatzgebiet für strukturierte Oberflächen sind z. B. entspiegelte Oberflächen aus Glas oder Kunststoff. Diese haben eine erhebliche Bedeutung, da sie Lichtreflexionen, die beim Sehen oder Wahrnehmen von Bildern stören, verhindern. Üblicherweise werden solche  
15 entspiegelten Oberflächen durch Aufdampfen von z. B. oxidischen Verbindungen auf eine Oberfläche erzeugt. Eingesetzt werden entspiegelte Oberflächen z. B. bei Displays, optischen Geräten, z. B. Mikroskopen oder Kameras, lackierten Oberflächen, sowie bei Gebäuden, Gewächshäusern, Sichtscheiben und jeder Art von Oberflächen, die bei der Sonnenenergienutzung eingesetzt werden (Solarzellen, Photovoltaik etc.).

20 Auch die Kratz- und Abriebfestigkeit wird durch eine Strukturierung von Oberflächen, besonders bei Kunststoffoberflächen allgemein, insbesondere bei Lack- und Druckfarbenfilmen, positiv beeinflusst. Die aufgrund mechanischer Einwirkung auf Kunststoffen (z. B. auf aus Polymethacrylat bestehendem „Plexiglas<sup>®</sup>“) gebildeten Kratzer führen nicht nur zu einer  
25 optischen Beeinträchtigung, sondern auch zu einer Verminderung der Lichtdurchlässigkeit. Besonders deutlich wird dies bei Kunststoffgläsern (Fenster aller Art, Brillengläser etc.).

Nicht zuletzt sind auch selbstreinigende Eigenschaften von Bedeutung, weil dadurch nicht nur die Umwelt geschont wird, sondern weil der gesamte Reinigungsaufwand reduziert und  
30 Tenside eingespart werden können. Beispielsweise zeigt die in der Natur vorkommende Lotus-Pflanze den sogenannten Lotus-Effekt, der dazu führt, dass feste Schmutzpartikel z. B. durch Regenwasser vollständig abgewaschen werden. Auch dieser Effekt beruht auf einer

strukturierten Oberfläche.

Seit einiger Zeit werden Anstrengungen unternommen, diese selbstreinigenden Eigenschaften künstlich nachzuempfinden. So beschreibt EP 0 772 514 diesen Effekt. Nach dem Stand der Technik ist es besonders günstig, wenn auf der Oberfläche Nano- oder Mikrostrukturen erzeugt werden und die Oberfläche gleichzeitig hydrophobe Eigenschaften aufweist (EP 0 933 388 A2). Die Erzeugung der strukturierten Oberflächen erfolgt durch Aufbringen partikulärer Systeme oder durch Aufprägen von Strukturen auf die Oberflächen.

10 Eine mangelnde Hydrophobierung auf Oberflächen jeglicher Art führt dazu, dass bei Witterungseinwirkung und nachträglichem Auftrocknen Rückstände zurückbleiben und somit eine Schädigung des Untergrundes durch Wasser eintreten kann. Die strukturierten selbstreinigenden Oberflächen weisen deshalb häufig hydrophobe Eigenschaften auf. Diese hydrophoben Eigenschaften werden meistens dadurch erzeugt, dass die partikulären Systeme  
15 oder aber die strukturierten Oberflächen mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden. Der Umgang mit diesen Verbindungen birgt einige Gefahren, da diese Stoffe leicht flüchtig, brennbar und reizend sind. In der Regel liefern solche Oberflächen keine Abrieb- und Kratzfestigkeit und werden zudem nachträglich aufgebracht, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedeutet.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, strukturierte, hydrophobe Oberflächen bereitzustellen, bei deren Herstellung keine Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane eingesetzt werden muss. Zudem sollte die Herstellung der Oberflächen einfach und kostengünstig möglich sein.

25

Überraschenderweise konnte die Aufgabe dadurch gelöst werden, dass zur Herstellung von strukturierten Oberflächen polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen eingesetzt werden, wobei die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten hydrophobe Eigenschaften auf die Oberfläche bringen und gleichzeitig als Partikel für eine  
30 entsprechende Strukturierung aus Erhebungen und Vertiefungen sorgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb strukturierte, hydrophobe Oberflächen

mit Erhebungen und Vertiefungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Oberfläche zumindest polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, welche zumindest teilweise die Erhebungen bilden.

5 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf die Oberfläche eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufgebracht und fixiert wird.

10 Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Folien oder Filmen mit Antiblockeigenschaften, zur Herstellung von entspiegeltem Glas oder Kunststoffoberflächen oder zur Herstellung von selbstreinigenden Glas- oder Kunststoffoberflächen.

15 Ebenso sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung entspiegelte Glas- oder Kunststoffoberflächen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine erfindungsgemäße Oberfläche aufweisen. Des weiteren ist Gegenstand dieser Erfindung ein waschbeständiger Überzug mit hydrophoben und selbstreinigenden Eigenschaften erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

20

Die erfindungsgemäßen Oberflächen haben den Vorteil, dass keine Licht- und Wärmestrahlen reflektiert werden und damit Licht und Wärme vollständig ausgenutzt werden. Das Verfahren zur Herstellung dieser Oberflächen hat den Vorteil, dass es besonders einfach ist, da die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen aufgrund der

25 Unverträglichkeit mit dem Trägermaterial an die Oberfläche migrieren und dort quasi als Abstandhalter wirken können (Antiblockeigenschaften). Die entspiegelnden Eigenschaften werden dadurch erreicht, dass eine unebene Nanostruktur auf der Oberfläche ausgebildet werden kann, die eine Reflektion verhindert.

30 Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Oberflächen, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, besteht darin, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen aufgrund ihres molekularen Charakters

ein einheitliches und definiertes Molekulargewicht und demzufolge eine definierte Größe aufweisen. Es ist dadurch auf einfache Weise möglich, strukturierte Oberflächen mit Erhebungen - und damit auch entsprechenden Vertiefungen - einer bestimmten Höhe zu generieren. Insbesondere können Nano- und Mikrostrukturen durch den Einsatz von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen generiert werden.

Durch die vorwiegend annähernd kugelige Form der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten ist mit der Höhe auch der Abstand der Erhebungen vorgegeben, wenn die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten in einer dichtesten zweidimensionalen Packung angeordnet sind. Die strukturierten Oberflächen können selbstreinigende Eigenschaften aufweisen, dass heißt, dass die Oberfläche einen hohen Kontaktwinkel mit Wasser aufweisen kann, weshalb bewegtes Wasser von solchen Oberflächen abrollt und dabei Schmutzpartikel von der Oberfläche aufnehmen und abspülen kann (Lotus-Effekt).

Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten sind außerdem thermisch hochstabil (bis zu mehreren hundert Grad Celsius) und besitzen eine „käfigartige“ Struktur, wodurch diese eine hohe Stabilität aufweisen. Durch die Käfigstruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten sind außerdem wenige funktionelle Gruppen zur Anbindung der Moleküle notwendig, da mit einer Gruppe ein gesamter „Käfig“ angebunden werden kann. Des weiteren lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten einfach einstellen. So kann z. B. ihre Polarität über die Reste R und X gezielt eingestellt werden. Um das Molekül zu vergrößern, können auch Dendrimer-Strukturen oder hyperbranched-Strukturen eingesetzt werden.

Unter einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung werden vorzugsweise die beiden Verbindungsklassen der Silasesquioxane und der Sphärosilikate verstanden. Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeine Formel  $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$  besitzen, wobei  $n \geq 4$  und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr.

Chem. 102 (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller  $\text{RSiY}_3$ -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe, wie z. B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid, darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871). Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z. B.  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  oder auch  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$  und  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$  umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. 82 (2000), 301-2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

15

Oligomere Sphärosilikate sind ähnlich aufgebaut wie die oligomeren Silasesquioxane. Auch sie besitzen eine „käfigartige“ Struktur. Im Unterschied zu den Silasesquioxanen, bedingt durch ihre Herstellungsmethode, sind die Siliziumatome an den Ecken eines Sphärosilikates mit einem weiteren Sauerstoffatom verbunden, welches wiederum weiter substituiert ist. Oligomere Sphärosilikate lassen sich durch Silylierung geeigneter Silikat-Vorstufen herstellen (D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg. Allg. Chem. 384 (1971), 43-52; P. A. Agaskar, Colloids Surf. 63 (1992), 131-8; P. G. Harrison, R. Kannengiesser, C. J. Hall, J. Main Group Met. Chem. 20 (1997), 137-141; R. Weidner, Zeller, B. Deubzer, V. Frey, Ger. Offen. (1990), DE 38 37 397). So kann beispielsweise ein Sphärosilikat aus einer Silikat-Vorstufe synthetisiert werden, welche ihrerseits über die Umsetzung von  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  mit Cholinsilikat bzw. durch die Umsetzung von Abfallprodukten der Reisernte mit Tetramethylammoniumhydroxid zugänglich ist (R. M. Laine, I. Hasegawa, C. Brick, J. Kampf, Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, August 26-30, 2001, MTL-018).

25

Die erfindungsgemäße Oberfläche sowie ein Verfahren zu deren Herstellung wird im Folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

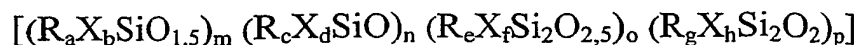
30

Die erfindungsgemäß strukturierten, hydrophoben Oberflächen mit Erhebungen und Vertiefungen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberfläche polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, welche zumindest teilweise die Erhebungen bilden bzw. verursachen. Die Vertiefungen entstehen entsprechend zwischen den Erhebungen.

- 5 Diese Oberflächen weisen bevorzugt selbstreinigende Eigenschaften auf. Diese werden dadurch erzielt, dass die erfindungsgemäßen Oberflächen Strukturen aus Erhebungen und Vertiefungen und vorzugsweise hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die Strukturen haben vorzugsweise Abstände der Erhebungen kleiner 200 µm, bevorzugt kleiner 20 µm und besonders bevorzugt Abstände von 5 µm bis 0,05 µm. Die Höhe der Erhebungen wird von der
- 10 Partikelgröße bestimmt und beträgt vorzugsweise kleiner 30 µm, bevorzugt kleiner 20 µm und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 0,05 µm. Die Erhebungen selbst weisen vorzugsweise die Form von Kugeln oder nahezu kugelförmigen Objekten auf bzw. die Form von Teilen einer Kugel, wenn die Partikel in der Oberfläche anstatt an der Oberfläche verankert sind. Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten können die polyedrische
- 15 oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung selbst oder chemisch gebundene polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen sein, d. h. dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen chemisch und/oder physikalisch mit der Oberfläche verbunden sein können.

- 20 Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten weisen bevorzugt ein Molekulargewicht größer 400 g/mol, bevorzugt von 700 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 800 bis 1500 g/mol auf. Es ist sowohl möglich mehrere Moleküle zu einem größeren Molekül zu kondensieren, z. B. über Spacer und/oder funktionelle Gruppen, als auch die Moleküle zu homo- und copolymerisieren oder durch chemische Reaktion an einem größeren
- 25 Molekül oder Polymer zu fixieren (Grafting). Beispielsweise können polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen über eine Hydrosilylierung mit Polymeren verbunden werden.

- Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten können z. B. auf einer
- 30 polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung der Formel



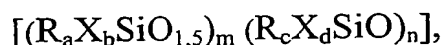
basieren, mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2;



e+f= 3 und g+h = 4, R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysilox-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Oberfläche basieren die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen, die funktionelle Gruppen aufweisen.

Vorzugsweise basieren die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer oligomeren Silasesquioxanverbindung der Formel

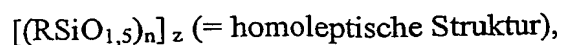


mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; m+n ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2;

R = Wasserstoffatom, substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest und X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysilox-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder ein solche Gruppen aufweisender substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, wobei die Reste R gleich oder unterschiedlich und die Reste X ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind.

Bevorzugte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten basieren auf

Silasesquioxanen, die eine Struktur aufweisen, ausgewählt aus



$[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{RXSiO}_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte homoleptische Struktur),

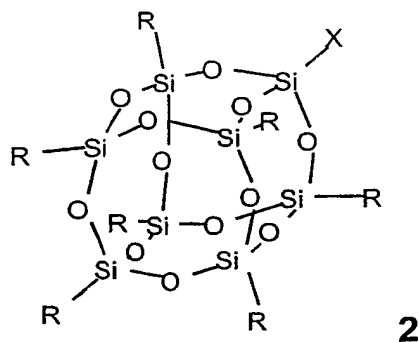
$[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{SiO}_{1,5})_n]_z$  (= heteroleptische Struktur) und

$[(\text{RSiO}_{1,5})_m(\text{R}'\text{XSiO}_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte heteroleptische Struktur)

mit  $m + n = z$  und  $z \geq 4$ , wobei  $z$  der Anzahl der Si-Atome in der Gerüststruktur des

- 5 oligomeren Silasesquioxans entspricht,  $\text{R}$  und  $\text{R}'$  jeweils ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten, funktionalisierten oder unfunktionalisierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen und  $\text{X}$  eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Alkoxysilylalkyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Halogen-, Isocyanat-, Nitril-, Amino-  
10 oder Phosphingruppe darstellt, mit der Maßgabe, dass die Reste  $\text{R}$  gleich oder unterschiedlich, die Reste  $\text{R}'$  gleich oder unterschiedlich und die Reste  $\text{X}$  ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind.

Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Oberfläche polyedrische oligomere  
15 Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf, die auf einem funktionalisierten Silasesquioxan wie z. B. der Struktur 2

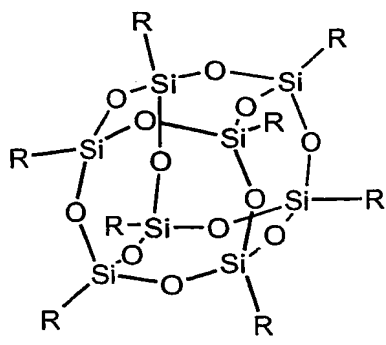


- basieren, mit  $\text{X}$  = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-,  
20 Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, der mit mindestens einer dieser Gruppen funktionalisiert ist und  $\text{R}$  = Wasserstoffatom, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-,  
25 Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe  $\text{X}$ , wobei die Gruppen  $\text{X}$  und/oder  $\text{R}$  gleich oder unterschiedlich

sein können. Die Oberfläche selbst weist üblicherweise nicht die Verbindung gemäß Struktur 5 auf, sondern eine von der Verbindung abgeleitete Verbindung, die über den Rest X mit anderen Bestandteilen der Oberfläche chemisch verbunden ist. Besonders bevorzugte Silasesquioxaneinheiten basieren auf polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen der Struktur 2 mit R = i-Butyl.

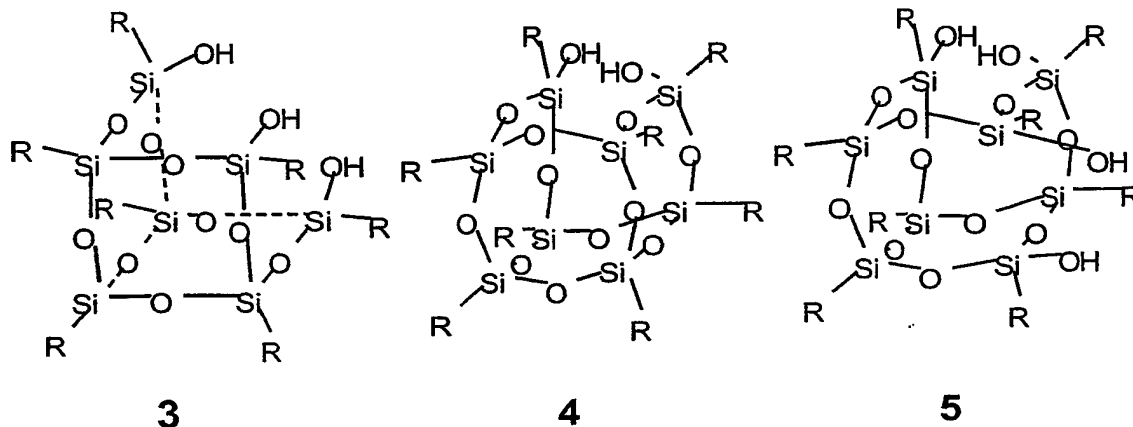
Ebenfalls bevorzugt können die erfindungsgemäßen Oberflächen polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, die auf polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen basieren, die mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe und/oder mindestens eine Alkoxysilyl-Gruppe und mindestens eine vinylische Gruppe enthalten. Durch diese Gruppen wird eine besonders gute Haftung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit an der Oberfläche erreicht. Die erfindungsgemäßen Oberflächen können polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten enthalten, die auf polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen basieren, die mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen diese Oberflächen polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf, die auf polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen basieren, die mindestens eine freie Hydroxy- oder Aminogruppe aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen können als polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit auch zumindest ein vollständig kondensiertes Silasesquioxan der Formel  $R_8Si_8O_{12}$  mit der Struktur 1 aufweisen,



wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Oberflächen auch polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, die auf einem unvollständig kondensierten Silasesquioxan basieren. Beispiele für ein unvollständig kondensiertes Silasesquioxan zeigen die Strukturen 3, 4 oder 5, wobei die unvollständig kondensierten Silasesquioxane nicht auf diese Strukturen ausschließlich beschränkt sein sollen.



Die Reste **R** sind hierbei gleich oder verschieden und stellen ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest dar.

Insbesondere kann es vorteilhaft sein, wenn die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, zumindest auf oligomeren Silasesquioxanen basieren, die durch Umsetzung von unvollständig kondensierten Silasesquioxanen z. B. der Struktur 3, 4 und 5 mit monomeren funktionalisierten Silanen der Formel  $Y_3Si-X^1$ ,  $Y_2SiX^1X^2$  und/oder  $YSiX^1X^2X^3$  erhalten werden, wobei die Gruppe **Y** eine Abgangsgruppe mit  $Y = \text{Alkoxy-}, \text{Carboxy-}, \text{Halogen-}, \text{Silyloxy-}$  oder Aminogruppe, die Gruppe **X** eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, wobei die Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich oder verschieden sind und die Reste **R** gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Oberfläche basieren die

polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einem oligomeren Sphärosilikat.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Oberfläche polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, welche eine molekulare Größe von 0,1 bis 500 nm, bevorzugt von 1 bis 50 nm und besonders bevorzugt von 5 bis 25 nm aufweisen. Ebenfalls bevorzugt weisen diese polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten bevorzugt ein Molekulargewicht von 700 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 1000 bis 2500 und ganz besonders bevorzugt von 1250 bis 1750 g/mol auf.

Wie bereits ausgeführt, besitzen aufgrund ihres molekularen Charakters polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten ein einheitliches und definiertes Molekulargewicht und demzufolge eine definierte Größe. Sie sind thermisch hochstabil und besitzen eine „käfigartige“ Struktur. Ihre Polarität kann über die Reste R und/oder X nicht nur gezielt eingestellt werden, sondern sie können außerdem über funktionelle Gruppen an einer Oberfläche verankert werden. Um das Molekül größer zu machen, können beispielsweise Dendrimer-Strukturen oder hyperbranched-Strukturen eingesetzt werden. Diese Kombination von hydrophobierender Eigenschaft, Molekülgröße und Funktionalität bedeutet, dass somit waschbeständige hydrophobierende Nano- bis Mikrostrukturen an einer Oberfläche erzeugt werden können.

Die Nanostruktur tritt bei Molekülen von ca. 1 nm Größe meist nur in Masse selbst auf, d. h. wenn die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung beispielsweise im geschmolzenen Zustand vorliegt. In Lösung bilden sich häufig durch lose Zusammenlagerung einiger Moleküle zu einer größeren Einheit, in der Regel Aggregate, von ca. 30 bis 60 nm Größe. In manchen Fällen erreicht diese Aggregatbildung aber auch Größen von 100 nm und darüber. Die Aggregatbildung ist generell eine Frage der Verträglichkeit mit dem jeweiligen Lösemittelsystem. Eine gute Verträglichkeit bedeutet in diesem Fall, dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung in dem betreffenden Lösemittel klar löslich ist. Dies ist in der Regel der Fall bei Ethern und zyklischen Ethern, wie z. B. Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Hexan, oder chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Chloroform. Bei Unverträglichkeit der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-

verbindung mit dem Lösemittelsystem kommt es hingegen häufig zur genannten Aggregatbildung. Es ist deshalb zu vermeiden, dass sich durch Wahl unverträglicher Systeme, wie z. B. Aceton oder Acetonitril, Agglomerate von über 50 µm bilden, die letztendlich zu einer rauen Oberfläche führen würden. Die genannten Unverträglichkeitsprobleme bestehen natürlich nur dann, wenn einer klaren Lösung einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung ein unverträgliches Lösemittelsystem zugefügt wird. Es ist demgegenüber sehr wohl möglich, feingemahlenes Pulver einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung in Aceton zu dispergieren, ohne dass eine Aggregatbildung zu beobachten ist.

10

Die erfindungsgemäße Oberfläche kann die Oberfläche eines Gegenstandes selbst sein oder aber die Oberfläche einer Beschichtung, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist.

15 Die Beschichtung kann vollständig aus polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten bestehen oder aber aus Mischungen, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, Additive und/oder eine Matrix aufweisen. So eine Matrixbeschichtung, z. B. auf organischer Basis, kann ein Lacksystem sein, das die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung und gegebenenfalls Additive  
20 enthält, und das auf eine Oberfläche aufgebracht wird.

Je nach Zusammensetzung und/oder Art der Beschichtung kann die Beschichtung eine unterschiedliche Dicke aufweisen. Beschichtungen, die nur die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, weisen bevorzugt eine Dicke von kleiner 150 µm, besonders bevorzugt kleiner 50 µm und ganz besonders bevorzugt kleiner 5 µm.

25 Beschichtungen die zusätzlich ein Träger- oder Matrixmaterial aufweisen, können auch in den genannten Schichtdicken vorliegen. Sie können aber auch eine größere Dicke aufweisen. Solche Beschichtungen weisen vorzugsweise eine Dicke kleiner 1000 µm, bevorzugt kleiner 700 µm und besonders bevorzugt kleiner 250 µm auf.

30 Handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Oberfläche um die Oberfläche einer Beschichtung, die eine Mischung aufweist, so weist die Oberfläche in einer speziellen Ausführungsart der erfindungsgemäßen Oberfläche vorzugsweise eine Beschichtung auf, die

von 0,1 bis 30 Gewichtsteile einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-  
verbindung,

von 0 bis 30 Gewichtsteile zumindest eines Additivs und

von 40 bis 99,9 Gewichtsteile einer anorganischen und/oder organischen Matrix umfasst.

5

Ganz besonders bevorzugt weist die Oberfläche eine Beschichtung auf, die

von 0,1 bis 15 Gewichtsteile einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-  
verbindung,

von 0 bis 15 Gewichtsteile zumindest eines Additivs und

10 von 70 bis 99,9 Gewichtsteile einer anorganischen oder organischen Matrix umfasst.

Die Additive können z. B. hydrophobe oder hydrophobierte Partikel, ausgewählt aus den  
mikronisierten Kieselgelen bzw. Silicagelen, pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren,  
Metalloxide, Mineralien, Bentonite und den mikronisierten Wachsen, sein. Besonders

15 bevorzugt können als Additive Silikate, pyrogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren,  
beispielsweise Aerosil<sup>®</sup>-, Silcron<sup>®</sup>-, Santocel<sup>®</sup>- und Syloid<sup>®</sup>-Typen, die von Degussa, Glidden,  
Monsanto und Grace angeboten werden, in der Beschichtung vorhanden sein. Ganz besonders

bevorzugt sind als Additive in der Beschichtung pyrogene Silikate oder Kieselsäuren,  
insbesondere Aerosile<sup>®</sup>, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid oder

20 Mischungen aus diesen Produkten sowie mit Aerosil<sup>®</sup> ummanteltes Zinkpulver vorhanden.

Auch hydrophob machende bzw. hydrophobierte Feinstpulver wie Aerosil<sup>®</sup> R 972 und R 974  
oder Aerosil<sup>®</sup> R 8200 (Degussa) kommen als Additive in Betracht. Ebenso können als  
Additive in der Beschichtung der erfindungsgemäßen Oberfläche mikronisierte Wachse vom

25 Polyolefin-, Fischer-Tropsch-, Amidwachs-, Mikrowachs- und PTFE-Typ (Polytetrafluor-  
ethylen) oder deren Mischungen, die auf dem Markt in Größen unterhalb 30 µm, unterhalb 20

µm, unterhalb 10 µm (gemessen mit dem Laser-Granulometer 715 der Fa. CILAS) angeboten  
werden, vorhanden sein. Die Additive weisen vorzugsweise eine Partikelgröße von 0,0001 bis

20 µm, bevorzugt von 0,1 bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt von 4 bis 0,5 µm auf. Die

Additive können auch Verbindungen sein, die nicht als Partikel vorliegen. Insbesondere

30 können Additive auch Verbindungen sein, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, z. B.

antimikrobiell wirkende Polymere, wie z. B. die AMINA<sup>®</sup>-Typen der Degussa AG. Es ist

natürlich auch möglich, dass diese Polymere oder Verbindungen ebenfalls in Partikelform in

der Beschichtung vorliegen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Beschichtung eine organische Matrix, wie z. B. ein Lacksystem, aufweist. Diese Matrix enthält bevorzugt zumindest einen thermoplastischen, elastomeren oder duroplastischen Kunststoff. Als Kunststoffe kann die organische Matrix einen Kunststoff, ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylat-Copolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxidharz, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymeren des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtem Polyesterharz, Nitrocelluloseharz und Kautschuk, aufweisen. Auch in der Matrix können Verbindungen vorhanden sein, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, wie z. B. antimikrobiell wirkende Polymere, wie z. B. die AMINA<sup>®</sup>-Typen der Degussa AG.

Handelt es sich bei den Beschichtungen um Mischungen von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen mit Lacksystemen weisen diese Mischungen vorzugsweise von 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-% polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen auf. Der restliche Anteil dieser Mischung kann ein übliches Lacksystem sein. Geeignete Lacksysteme und damit organische Matrixmaterialien, die in Druckfarben und Lacken üblicherweise eingesetzt werden, sind Kohlenwasserstoffharze, Polyamidharze, Alkydharze, Maleinatharze, Polyacrylate, Harnstoffharze, Polyterpenharze, Keton-Aldehydharze, Epoxidharze, Phenolharze, Polyester und Polyurethansysteme, Cellulosederivate, Harze auf Kolophoniumbasis, Schellack und Dammar sowie alle von vorgenannten Harzen abgeleiteten Derivaten. Auch Beschichtungen aus Pulverlacken sind möglich. Wenn die festen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen hinreichend fein sind (d. h. unterhalb von 10 µm), wie es z. B. bei Mahlen mit einer Jetmill oder Strahlmühle der Fall ist (Thomsen, Farbe und Lack 80, Nr. 4, 1974, 306-310; DE 35 33 436 und EP 0 324 077, sowie Jansen, Coating 4/89 133-145 und 5/89 172-174), können sie auch zusammen mit einem Pulverlack als Träger elektrostatisch appliziert werden.

Die Beschichtung kann wie gesagt z. B. auch ein Druckfarben- oder Lackfilm oder ein



Anstrich sein. Im Falle einer Druckfarbe beträgt die Schichtdicke je nach Verfahren (Off-set-, Tief-, Flexo- oder Siebdruck) üblicherweise von 3 bis 40 µm. Beim Lackieren mit Airless-Geräten oder Druckluftpistolen betragen die Schichtdicken üblicherweise von 50 bis 400 µm, während bei Anstrichen Schichtdicken bis 1000 µm zur Anwendung kommen können.

5

Die Beschichtung der erfindungsgemäßen Oberfläche kann z. B. auf einen anorganischen oder organischen Werkstoff aufgebracht sein. Vorzugsweise ist die Beschichtung auf einem Werkstoff aus Glas, Keramik, Kunststoff, Metall, mineralischem Baustoff, textilem Gewebe oder Fasern aufgebracht. Die Fasern, insbesondere die textilen Fasern, können natürlichen oder künstlichen Ursprungs sein. Textile Gewebe können z. B. Gewebe, Gewirke, Matten, Vliese oder Netze sein. Die erfindungsgemäße Oberfläche kann sowohl die Oberfläche einer einzelnen Faser sein als auch die Oberfläche eines aus dieser Faser hergestellten Gewebes.

10

Wie bereits erwähnt, ist es ebenso möglich, dass die erfindungsgemäßen Oberflächen direkt auf einem Gegenstand vorhanden sind. Dies kann z. B. dann der Fall sein, wenn der gesamte Gegenstand

15

von 0,1 bis 30 Gewichtsteile einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-Verbindung,

von 0 bis 30 Gewichtsteile zumindest eines Additivs und

20

von 40 bis 99,9 Gewichtsteile einer anorganischen und/oder organischen Matrix umfasst.

Auch in diesem Fall ist es bevorzugt, wenn der Gegenstand

von 0,1 bis 15 Gewichtsteile einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-Verbindung,

25

von 0 bis 15 Gewichtsteile zumindest eines Additivs und

von 70 bis 99,9 Gewichtsteile einer anorganischen oder organischen Matrix umfasst.

Als Additive und Matrixmaterialien können diese Gegenstände die vorgenannten Verbindungen aufweisen.

30

Die erfindungsgemäßen Oberflächen haben den Vorteil, dass sie je nach Ausführung der Oberfläche selbstreinigende Eigenschaften aufweisen und/oder kratzfest, anfärbbar und/oder

abriebfest sein können.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen werden vorzugsweise gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen hergestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf die Oberfläche eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufgebracht und fixiert wird.

In einer ersten Verfahrensvariante wird auf der Oberfläche eine Beschichtung erzeugt, die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist.

Die Beschichtung wird in einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Aufbringen einer zumindest eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweisende Mischung auf die Oberfläche und durch anschließende Fixierung werden die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten erzeugt. Das Aufbringen kann z. B. durch Aufsprühen, Aufspritzen, Aufstreichen oder Aufrakeln einer flüssigen oder festen Mischung, vorzugsweise einer flüssigen Mischung erfolgen. Die Fixierung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung bzw. der Mischung kann chemisch oder physikalisch erfolgen. Bei einer physikalischen Fixierung werden z. B. Adhäsions- oder Attraktionskräfte ausgenutzt. Bei der chemischen Fixierung bilden sich kovalente Bindungen zwischen der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung und der Oberfläche oder aber einem Matrixmaterial, welches selbst entweder chemisch oder physikalisch an der Oberfläche fixiert wird, aus. Die chemische Fixierung kann z. B. durch Strahlung, Temperatur oder chemisch initiiert werden. Die Ausbildung der kovalenten Bindung erfolgt üblicherweise durch Reaktion einer funktionellen Gruppe X der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung mit einer funktionellen Gruppe der Oberfläche bzw. des Matrixmaterials. Für die Ausbildung der kovalenten Bindung kommen die verschiedensten chemischen Reaktionen bzw. Reaktionsmechanismen in Frage, wie z. B. Veresterungsreaktionen (Hydroxy-Gruppe und Carbonsäure(-derivat)-Gruppe), Hydrosilylierungsreaktion (Addition einer SiH-Gruppe an Alkane oder Alkene), Urethanbildung (Hydroxy-Gruppe und Isocyanatgruppe), Harnstoffbildung (Aminogruppe und Isocyanatgruppe), Aminoalkoholbildung (Epoxygruppe und Aminogruppe) oder Bildung von Hydroxyethern (Epoxygruppe und Alkohol). In den

Figuren 5 bzw. 6 sind eine mögliche physikalische bzw. eine mögliche chemische Fixierung dargestellt.

#### Überzug bzw. Überzugsbeschichtung

- 5 Die zur Beschichtung eingesetzte Mischung kann neben den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen je nach Anwendung sehr unterschiedliche Stoffe enthalten. Sollen Beschichtungen erzeugt werden, die nur polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten oder überwiegend polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisen, werden vorzugsweise Mischungen von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen in flüssigen Trägermitteln oder Mischungen von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen mit Trägergas verwendet. Die Mischungen mit flüssigen Trägermitteln werden vorzugsweise aufgesprüht oder aufgestrichen. Die Mischungen mit dem Trägergas werden vorzugsweise aufgesprüht. Als flüssige Trägermittel eignen sich organische Lösemittel und Wasser. Bei der Verwendung von Wasser als Trägermittel müssen funktionelle Gruppen der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung, die mit dem Wasser reagieren können, wie z. B. Isocyanat-Gruppen, blockiert werden, z. B. mit Caprolactam. Geeignete organische Lösemittel sind insbesondere alle Arten von Aliphaten, wie z. B. Pentan, Hexan, Octan, Nonan, Decan usw., Cycloaliphaten, wie z. B. Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan usw., Testbenzine, Kristallöle und mineralische Öle aller Art (z. B. K 21<sup>®</sup> und K 30<sup>®</sup> der Shell AG), cyclische und acyclische Alkylether, wie z. B. Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform, Aromaten, wie z. B. Toluol, sowie halogenierte Aromaten, wie z. B. Trifluortoluol. Bevorzugt werden Lösemittel eingesetzt, die bei Raumtemperatur leicht flüchtig sind.

25

- Die für die Überzugsbeschichtung verwendete Mischung enthält vorzugsweise von 0,1 bis 99,9 Gew.-% an der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung, insbesondere von 5,0 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% an der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung. Die restliche Menge ist entweder ein organisches Lösemittel, in dem die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung gelöst oder dispergiert wird oder ein Treib- bzw. Trägergas und/oder ein Additiv. Bei organischen Lösemittelsystemen als Treibmittel ist der Anteil der
- 30

polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung in Gew.-% eher relativ niedrig, bei Treibgasen kann der Anteil der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung in Gew.-% relativ hoch sein.

- 5 Geeignete Treib- oder Trägergase sind alle handelsüblich verwendeten Gase wie beispielsweise Propan und Butan, Dimethylether, fluorierte Kohlenwasserstoffe sowie Stickstoff, Distickstoffmonoxid, Luft oder Kohlendioxid-Gas.

Die Applikation der Überzugsbeschichtung erfolgt entweder durch Aufstreichen, oder durch  
10 Aufspritzen, z. B. über „Airless-Geräte“ oder Druckluftpistolen bei einem Druck von 2 bis 20 bar und Düsen mit einem Durchmesser von 0,2 bis 1,0 mm Durchmesser. Ebenfalls möglich ist ein Aufsprühen. Hierfür verwendet man z. B. Spraydosen mit einem Druck von 1,2 bis 10 bar und Düsen mit einem Durchmesser von 0,2 bis 1,0 mm Durchmesser.

- 15 Bei organischen Lösemitteln als Treibmittel löst oder dispergiert man z. B. von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-% der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung in einem geeigneten Lösemittel, z. B. Aliphaten, Cycloaliphaten, cyclischen und acyclischen Ethern oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, und sprüht, spritzt oder streicht es auf die zu behandelnde Oberfläche. Die Anbindung erfolgt entweder  
20 rein physikalisch, oder – was günstiger ist – die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung wird durch chemische Reaktion auf der Oberfläche verankert. Diese chemische Fixierung kann entweder physikalisch, wie z. B. durch Strahlung, Temperatur, bzw. Entblockierung der reaktiven Einheiten oder chemisch durch geeignete Zusätze initiiert werden. Die chemische Anbindung der polyedrischen oligomeren Silizium-  
25 Sauerstoffclusterverbindung erfolgt in diesem Fall z. B. über Sauerstoff- oder Stickstoffbrücken.

Je nach zu behandelndem Untergrund wählt man zur chemischen Anbindung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen entsprechend funktionali-  
30 sierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen aus. So können z. B. auf freien Amino-, Imino-, Hydroxy- oder Carboxy-Gruppen aufweisenden Oberflächen polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen fixiert werden, die z. B.

Isocyanat- oder Epoxygruppen aufweisen. Zum Fixieren der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen werden die Isocyanat-Gruppen oder Epoxygruppen mit den Hydroxy-Gruppen oder Aminogruppen der Oberfläche zur Reaktion gebracht. Umgekehrt werden Epoxy-, Isocyanat- oder Alkoxysilylalkylgruppen aufweisende Oberflächen mit polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen beschichtet, die freie Hydroxy-, Carboxy- oder Aminogruppen aufweisen. Bei Kunststoffoberflächen ohne reaktionsfähigen Gruppen, wie z. B. Polyolefinen, können auf deren Oberfläche nach bekannten Verfahren, wie z. B. „Beflammung“ oder „Koronaentladung“, Hydroxy- bzw. Carboxygruppen erzeugt werden und diese für die Verankerung von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen genutzt werden.

Sollen polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen auf Glas oder auf mineralischen Stoffen, wie Putzen, aufgebracht werden, so ist es vorteilhaft, wenn die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung eine zur Haftung auf Glas oder auf mineralischen Stoffen wie Putzen befähigte Gruppe aufweist. Solche Gruppen sind z. B. – $\text{Si}(\text{OR})_3$  oder  $-\text{Si}(\text{X})_3$ , wobei X ein Halogen oder ein Wasserstoff- oder eine Alkylgruppe darstellt. Neben dem hydrophobierenden Effekt ist insbesondere die „Antigraffitiwirkung“ hervorzuheben, die Sprayschäden nachhaltig verhindert. Auch eine direkte Verankerung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen auf Textilfasen und fertigen Textilien ist möglich.

Insbesondere bei dieser Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Oberfläche, auf welche die Überzugsbeschichtung aufgebracht wird, aus Fasern zusammengesetzt sein. Solche Oberflächen können z. B. Gewebe, Gewirke, Vliese, Netze oder Matten darstellen. Die Fasern können natürlicher Herkunft sein oder auf Kunststoff- oder Glasbasis bestehen.

Neben den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen können die Mischungen außerdem Additive aufweisen. Die strukturbildenden Additive sind z. B. hydrophobe oder hydrophobierte Partikel, ausgewählt aus den mikronisierten Kieselgelen bzw. Silicagelen, pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Metalloxide, Mineralien,

Bentonite und den mikronisierten Wachsen sein. Besonders bevorzugt können als Additive Silikate, pyrogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, beispielsweise Aerosil<sup>®</sup>-, Silcron<sup>®</sup>-, Santocel<sup>®</sup>- und Syloid<sup>®</sup>-Typen, die von Degussa, Glidden, Monsanto und Grace angeboten werden, in der Mischung vorhanden sein. Ganz besonders bevorzugt sind als Additive in der  
5 Beschichtung pyrogene Silikate oder Kieselsäuren, insbesondere Aerosile<sup>®</sup>, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid oder Mischungen aus diesen Produkten sowie mit Aerosil<sup>®</sup> ummanteltes Zinkpulver vorhanden. Auch hydrophob machende bzw. hydrophobierte Feinstpulver wie Aerosil<sup>®</sup> R 972 und R 974 oder Aerosil<sup>®</sup> R 8200 (Degussa) kommen als Additive in Betracht. Die genannten Partikel weisen vorzugsweise eine mittlere  
10 Partikelgröße von 0,0001 bis 20 µm, bevorzugt von 0,1 bis 10 µm und besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 µm auf.

Ebenso können als Additive in der Mischung mikronisierte Wachse vom Polyolefin-, Fischer-Tropsch-, Amidwachs-, Mikrowachs und PTFE-Typ (Polytetrafluorethylen) oder Mischungen  
15 dieser Wachse, die auf dem Markt in Größen unterhalb 30 µm, unterhalb 20 µm, unterhalb 10 µm (gemessen mit dem Laser-Granulometer 715 der Fa. CILAS) angeboten werden, vorhanden sein. Der Additivanteil in der für den Überzug verwendeten Mischung kann vorzugsweise bezogen auf den Anteil an der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung von 0 bis 100 Gew.-% betragen, besonders bevorzugt beträgt er  
20 von 0 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0 und 20 Gew.-%.

#### Matrixbeschichtung

Bei dieser Beschichtungsvariante wird eine Mischung auf eine Oberfläche aufgebracht, die vorzugsweise neben der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung  
25 zumindest ein organisches und/oder ein anorganisches Matrixmaterial aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Mischung außerdem ein oder mehrere Additive aufweist.

#### Bevorzugte Mischungen weisen

von 0,1 bis 30 Gewichtsteile einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung,  
30 von 0 bis 30 Gewichtsteile zumindest eines Additivs und von 40 bis 99,9 Gewichtsteile einer anorganischen und/oder organischen Matrix auf.

Ganz besonders bevorzugte Mischungen weisen

von 0,1 bis 15 Gewichtsteile einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-  
verbindung,

von 0 bis 15 Gewichtsteile zumindest eines Additivs und

5 von 70 bis 99,9 Gewichtsteile einer anorganischen oder organischen Matrix auf.

Die in der Mischung vorhandenen Additive können z. B. hydrophobe oder hydrophobierte  
Partikel, ausgewählt aus den mikronisierten Kieselgelen bzw. Silicagelen, pyrogenen  
Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Metalloxide, Mineralien, Bentonite und den

10 mikronisierten Wachsen sein. Besonders bevorzugt können als Additive Silikate, pyrogene  
Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, beispielsweise Aerosil<sup>®</sup>-, Silcron<sup>®</sup>-, Santocel<sup>®</sup>- und  
Syloid<sup>®</sup>-Typen, die von Degussa, Glidden, Monsanto und Grace angeboten werden, in der  
Beschichtung vorhanden sein. Ganz besonders bevorzugt sind als Additive in der Mischung  
pyrogene Silikate oder Kieselsäuren, insbesondere Aerosile, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid,  
15 Titandioxid, Zirkondioxid oder Mischungen aus diesen Produkten sowie mit Aerosil  
ummanteltes Zinkpulver vorhanden. Auch hydrophob machende bzw. hydrophobierte  
Feinstpulver wie Aerosil<sup>®</sup> R 972 und R 974 oder Aerosil<sup>®</sup> R 8200 (Degussa) kommen als  
Additive in Betracht. Die genannten Partikel weisen vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße  
von 0,0001 bis 20 µm, bevorzugt von 0,1 bis 10 µm und besonders bevorzugt von 0,5 bis  
20 2 µm auf.

Ebenso können als Additive in der Mischung mikronisierte Wachse vom Polyolefin-, Fischer-  
Tropsch-, Amidwachs-, Mikrowachs und PTFE-Typ (Polytetrafluorethylen) oder deren  
Mischungen, die auf dem Markt in Größen unterhalb 30 µm, unterhalb 20 µm, unterhalb  
25 10 µm (gemessen mit dem Laser-Granulometer 715 der Fa. CILAS) angeboten werden,  
vorhanden sein.

Die Additive können auch Verbindungen sein, die nicht als Partikel vorliegen. Insbesondere  
können Additive auch Verbindungen sein, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, wie  
30 z. B. antimikrobiell wirkende Polymere, wie z. B. die AMINA<sup>®</sup>-Typen der Degussa AG. Es ist  
natürlich auch möglich, dass diese Polymere oder Verbindungen ebenfalls in Partikelform in  
der Mischung vorliegen.

Besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Mischung eine organische Matrix auf. Als organisches Matrixmaterial eignen sich insbesondere thermoplastische, elastomere oder duroplastische Kunststoffe. Als Kunststoffe kann die organische Matrix einen Kunststoff, ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylatcopolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxidharz, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymeren des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtem Polyesterharz, Nitrocelluloseharz und Kautschuk, aufweisen. Geeignete Thermoplaste können weiterhin alle Arten von Hotmelts und Hotmeltadhesives sein, wobei durch das erfindungsgemäße Verfahren Systeme erzeugt werden, die z. B. eine reduzierte Anschmutzneigung zeigen. Auch in der Matrix können Verbindungen vorhanden sein, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, wie z. B. antimikrobiell wirkende Polymere, wie z. B. die AMINA<sup>®</sup>-Typen der Degussa AG.

Handelt es sich bei den Beschichtungen um Mischungen von polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen mit Lacksystemen, weisen diese Mischungen vorzugsweise von 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-% an polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffclusterverbindung auf. Der restliche Anteil dieser Mischung kann ein übliches Lacksystem sein. Geeignete Lacksysteme und damit organische Matrixmaterialien, die in Druckfarben und Lacken üblicherweise eingesetzt werden, sind Kohlenwasserstoffharze, Polyamidharze, Alkydharze, Maleinat-harze, Polyacrylate, Harnstoffharze, Polyterpenharze, Keton-Aldehydharze, Exoxid-Harze, Phenolharze, Polyester und Polyurethansysteme, Cellulosederivate, Harze auf Kolophonium-basis, Schellack und Dammar sowie alle von vorgenannten Harzen abgeleitete Derivate. Wenn die festen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen hinreichend fein sind (d. h. unterhalb von 10 µm), wie es z. B. beim Mahlen mit einer Jetmill oder Strahlmühle der Fall ist, können sie auch zusammen mit einem Pulverlack als Träger elektrostatisch appliziert werden.

Bei Druckfarben kann das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere im wässrigen oder nicht wässrigen Offset-, Tief-, Sieb- und Flexodruck zum Einsatz kommen.



Die Verarbeitung der aus der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung und Kunststoff und evtl. Additive vorgemischten Mischung kann durch elektrostatische Beschichtung, Pressen, Spinnen, Kalandrieren, Extrudieren und Spritzgießen erfolgen. Beispielsweise kann man einen handelsüblichen Pulverlack in einem Pulvermischer mit 3,0 Gew.-% polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffclusterverbindung abmischen, welches  
5 zuvor mit einer Jetmill auf eine Korngröße kleiner 10 µm gebracht wurde.

Duroplastische Kunststoffe aufweisende Mischungen, insbesondere aber Mischungen mit lösemittelhaltigen und/oder wässrigen Lacken und Druckfarben, werden vorzugsweise  
10 dadurch erzeugt, dass polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung und/oder Additive in das jeweilige noch flüssige System eingemischt werden, wobei dieses anschließend gepresst, aufgespritzt, aufgedruckt oder aufgestrichen wird.

Durch die Beschichtung mit der Methode der Matrixbeschichtung wird eine Beschichtung  
15 erhalten, die eine statistische Verteilung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten in dem Matrixmaterial aufweist. Um eine Strukturierung der Oberfläche zu gewährleisten muss die Beschichtung so durchgeführt werden, dass entweder das Matrixmaterial in einer Dicke vorliegt, die geringer ist als der mittlere Durchmesser der strukturgebenden Partikel also der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-  
20 einheiten und/oder der Additive, wenn diese Partikel sind, (siehe Fig. 1 a oder b) oder so viele Partikel vorhanden sind, dass auch bei einer Dicke des Matrixmaterials größer als der Durchmesser der Partikel sichergestellt ist, dass eine Strukturierung der Oberfläche gegeben ist, z. B. dadurch, dass die Beschichtung eine zwei- oder mehrlagige Schicht von Partikeln bzw. polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist (siehe Fig. 2 a oder  
25 b).

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht aber auch noch eine weitere Beschichtungsvariante, die sogenannte Migrationsbeschichtung (Fig. 4 a und b).

### 30 Migrationsbeschichtung

Es kann vorteilhaft sein, wenn das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt wird, dass es zu einer Migrationsbeschichtung kommt. Bei dieser Art der Beschichtung weist die

Beschichtung keine statistische Verteilung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten oder möglicherweise vorhandener strukturgebender Additive auf, sondern die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten und wenn vorhanden zumindest teilweise die Additive, sind bei der nach dieser Ausführungsvariante des

5 erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtung an der/den Oberflächen deutlich höher konzentriert als im Inneren der Beschichtung. Dieser Konzentrationsunterschied wird dadurch erreicht, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen und evtl. die entsprechenden Additive so gewählt werden, dass sie mit dem Matrixmaterial nicht mischbar sind. Nach dem Auftragen einer homogenisierten Mischung die eine

10 Zusammensetzung aufweisen kann, wie sie im Abschnitt Matrixbeschichtung bereits beschrieben wurde, wandern (migrieren) die mit der Matrix nicht mischbaren Teilchen, also die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung und/oder die Partikel vor dem endgültigen Verfestigen der Matrix an die Oberfläche der Beschichtung. Die Verankerung bzw. Befestigung der Partikel erfolgt vorzugsweise physikalisch. Durch die

15 Wirkungsweise dieses Verfahrens ist offensichtlich, dass einige Materialkombinationen, wie sie für die Matrixbeschichtung aufgezählt wurden, bei der Migrationsmethode nicht eingesetzt werden können. Es können nur solche polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen oder Partikel eingesetzt werden, die mit der Matrix nicht mischbar und auch nicht chemisch mit der Matrix umgesetzt oder verbunden werden können.

20 Für die Migrationsvariante besonders geeignete Materialkombinationen sind z. B. unpolare Kunststoffe wie Polyolefine, Kautschuke und polare polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen oder aber polare Kunststoffe, wie z. B. Polymethacrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, sowie Lack- und Druckfarbenbindemitteln in Verbindung mit unpolaren bzw. weniger polaren polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-

25 verbindungen. Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen sind also entweder unpolarer eingestellt als der mit Ihnen verwendete Kunststoff oder sie sind mit funktionellen Gruppen sehr polar gemacht, so dass sie stärker polar sind als der zusammen mit ihnen verwendete Kunststoff.

30 Als mit polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen kombinierbare Additive eignen sich insbesondere mikronisierte Kieselgele bzw. Silicagel. Dabei kann es sich um pyrogene Kieselsäuren oder Fällungskieselsäuren handeln. Auch Metalloxide, Mineralien

oder Bentonite kommen für eine Anwendung in Betracht. Bevorzugt werden Silikate, pyrogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, beispielsweise Aerosil<sup>®</sup>-, Silcron<sup>®</sup>-, Santocel<sup>®</sup>- und Syloid<sup>®</sup>-Typen, die von Degussa, Glidden, Monsanto und Grace angeboten werden. Ganz besonders bevorzugt sind pyrogene Silikate oder Kieselsäuren, insbesondere Aerosile, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid oder Mischungen aus diesen Produkten sowie mit Aerosil<sup>®</sup> ummanteltes Zinkpulver. Auch hydrophob machende bzw. hydrophobierte Feinstpulver wie Aerosil<sup>®</sup> R 972 und R 974 oder Aerosil<sup>®</sup> R 8200 (Degussa) kommen in Betracht. Die genannten Partikel weisen vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 0,0001 bis 20 µm, bevorzugt von 0,1 bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 µm auf.

Kombinierbar mit polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen sind weiterhin mikronisierte Wachse vom Polyolefin-, Fischer-Tropsch-, Amidwachs-, Mikrowachs- und PTFE-Typ (Polytetrafluorethylen) oder deren Mischungen, die auf dem Markt in Größen unterhalb 30 µm, unterhalb 20 µm, unterhalb 10 µm (gemessen mit dem Laser-Granulometer 715 der Fa. CILAS) angeboten werden.

Wachse in thermoplastischen Kunststoffen aller Art werden von Gächter/Müller (Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag München Wien, 1979) beschrieben. In duroplastischen Kunststoffen wie in Epoxy- und Polyurethansystemen, in Polycarbonat, Polyoxomethylen, Polyacrylat, Polymethacrylat oder in Polymethacrylatcopolymeren sowie in Druckfarben- und Lacksystemen erhöhen sie die Kratzfestigkeit, die Scheuerfestigkeit, die Hydrophobierung und die Gleiteigenschaften. In bestimmten Fällen erfolgt die Zugabe auch zu Zwecken der Mattierung. Die Zugabemengen bewegen sich von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, häufig betragen sie von 0,5 bis 2,0 Gew.-%. Den Stand der Technik und ihre Herstellung beschreiben Thomsen (Farbe und Lack 80, Nr. 4, 1974, 306-310), DE 35 33 436 und EP 0 324 077, sowie Jansen (Coating 4/89 133-145 und 5/89 172-174).

Grundsätzlich können aber auch andere Additive, wie z. B. Russ, antimikrobiell wirkende Polymere, z. B. die AMINA<sup>®</sup>-Typen von Degussa, verwendet werden. Voraussetzung ist, dass sie erstens die erforderliche Korngrößenanforderung von mindestens 99,0 Gew.-% unterhalb von 20 µm erfüllen und so viel Inkompatibilität mit dem jeweiligen System besitzen, dass sie

an die Oberfläche migrieren können, gleichzeitig aber keine größeren Agglomerate über 20 µm bilden. Geeignete Additive sind auch bestimmte Typen von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln, Flammenschutzmitteln sowie Antistatika und Stabilisatoren aller Art.

- 5 Überraschenderweise lässt sich die Migration an die Oberfläche auch in High-Solid-Lacksystemen und bei Pulverlacken beobachten, und zwar insbesondere dann, sobald der Lack thermisch, mit UV-Bestrahlung oder mit Elektronenbestrahlung ausgehärtet wird. Letztgenannte Systeme enthalten üblicherweise ein Hydroxy-Gruppen enthaltendes Lackharz, z. B. DYNAPOL®-Typen (Degussa), die über einen Vernetzer, der häufig ein blockiertes
- 10 Isocyanat darstellt, z. B. VESTAGON®-Typen (Degussa), ausgehärtet werden kann.

Geeignete organische Matrixmaterialien, die in Druckfarben und Lacken üblicherweise eingesetzt werden, sind Kohlenwasserstoffharze, Polyamidharze, Alkydharze, Maleinatharze, Polyacrylate, Harnstoffharze, Polyterpenharze, Keton-Aldehydharze, Epoxydharze, Phenol-

15 harze, Polyester und Polyurethansysteme, Cellulosederivate, Harze auf Kolophoniumbasis, Schellack und Dammar sowie alle von vorgenannten Harzen abgeleitete Derivate.

Bei Druckfarben kann das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere im wässrigen oder nicht wässrigen Offset-, Tief-, Sieb- und Flexodruck zum Einsatz kommen.

20

Die Menge an zugegebener polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung plus evtl. vorhandenem Additiv zur anorganischen und/oder organischen Matrix beträgt bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise von 0,1 bis 30,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15,0 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 bis 10,0 Gew.-%.

25

Die Beschichtungen können auf die unterschiedlichsten Oberflächen aufgebracht sein. Die Beschichtung der erfindungsgemäßen Oberfläche kann sich z. B. auf einen anorganischen oder organischen Werkstoff befinden. Vorzugsweise ist die Beschichtung auf einem Werkstoff aus Glas, Keramik, Kunststoff, Metall, mineralischem Baustoff, textilem Gewebe, Fasern aufgebracht. Die Fasern, insbesondere die textilen Fasern können natürlichen oder

30 künstlichen Ursprungs sein. Textile Gewebe können z. B. Gewebe, Gewirke, Matten, Vliese oder Netze sein. Die erfindungsgemäße Oberfläche kann sowohl die Oberfläche einer

einzelnen Faser sein als auch die Oberfläche eines aus dieser Faser hergestellten Gewebes. Als Oberflächen aus Kunststoff eignen sich insbesondere solche, die Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylatcopolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxidharz, Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymer, Polystyrol und Copolymere des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtes Polyesterharz, Nitrocelluloseharz oder Kautschuk aufweisen. Kunststoffoberflächen können auch Lackoberflächen sein.

#### 10 Migrationsgegenstand

In dieser Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die erfindungsgemäße Oberfläche dadurch hergestellt, dass bei der Verarbeitung des die Oberfläche aufweisenden Werkstoffes zu einem Gegenstand ein mit diesem Werkstoff nicht mischbare polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung zugegeben wird, welches entweder im flüssigen Zustand wie z. B. bei Druckfarben und Lacken oder beim Erwärmen des Werkstoffes zur endgültigen Formgebung an die Oberfläche wandert und sich dort abscheidet. Die Migration kann entweder beim Trocknungsvorgang selbst wie z. B. bei Druckfarben und Lacken, beim Härten wie z. B. bei Beton, Putz oder Glas oder beim Verarbeiten von Kunststoffen wie Pressen, Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Spinnen erfolgen.

20

Die Fixierung kann z. B. dadurch erfolgen, dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit an den Werkstoff lose gebunden ist. Eine bessere Fixierung kann z. B. dadurch erfolgen, dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung blockierte funktionelle Gruppen aufweist, wie z. B. verkappte Isocyanate, die z. B. thermisch entblockiert werden und dann mit der Werkstoffoberfläche reagieren können.

25

Auch bei dieser Verfahrensvariante ist es möglich Additive einzusetzen. Die Additive können ebenfalls so gewählt sein, dass sie mit dem Werkstoff nicht mischbar sind. Ebenso können die Additive aber auch so gewählt sein, dass sie mit dem Werkstoff mischbar sind. Ebenso ist die Verwendung von Kombinationen von mit dem Werkstoff mischbaren und nicht mischbaren polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen und/oder Additiven möglich.

30

Je nach eingesetztem Additiv können so die Eigenschaften der Oberflächen exakt eingestellt werden. Insbesondere zur Herstellung von Mikrostrukturen sind wandernde Additive, mit Größen im Mikrometerbereich wünschenswert. Polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen sind grundsätzlich alleine einsetzbar. Günstig ist es dabei, wenn sie Korngrößen zwischen 10 Mikrometer und 10 Nanometer abdecken. Zur Abrundung des Korngrößenbereiches können aber auch die vorgenannten Additive wie z. B. mikronisierte Wachse und Kieselgele mitverwendet werden. Die Fixierung an der Oberfläche ist überwiegend physikalischer Art und geschieht üblicherweise durch Einbindung bevor die anorganische und/oder organische Matrix ausgehärtet ist. Sofern die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen vinyliche Gruppen aufweisen, kann es zu einer Reaktion mit der Oberfläche, d. h. zu einer festen chemischen Fixierung, kommen.

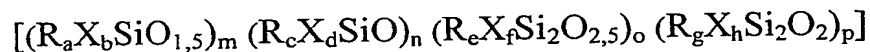
Auf diese Weise wird ebenfalls eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweisende Oberfläche erhalten. Diese Verfahrensvariante ähnelt der Variante entsprechend der Migrationsbeschichtung. Als Einsatzstoffe können die bei der Migrationsbeschichtung genannten Stoffe verwendet werden, insbesondere die dort genannten Additive. Als Werkstoffe kommen die bei der Aufzählung der organischen Matrixmaterialien genannten thermoplastischen Kunststoffe in Frage mit der Maßgabe, dass Werkstoff und polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung und/oder strukturbildendes Additiv nicht mischbar sind.

Bei allen Verfahrensvarianten können die Additive, sofern sie keine funktionellen Gruppen besitzen, über die funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung physikalisch an die jeweilige Oberfläche mit verankert werden. Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten bilden dann eine Art Netzwerk aus, wodurch die Additive festgehalten werden. Bei Additiven mit funktionellen Gruppen, wie Alkoxysilyl-Amino-, Imino-, Hydroxy-, Carboxy-, Isocyanat- oder Epoxygruppen, können diese mit der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung fest an eine Oberfläche gebunden werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten weisen bevorzugt ein Molekulargewicht größer 400 g/mol,

bevorzugt von 700 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 800 bis 1500 g/mol auf. Ganz besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten eingesetzt, welche eine molekulare Größe von 0,1 bis 500 nm, vorzugsweise von 1 bis 50 nm aufweisen. Diese können während der Durchführung des Verfahrens kondensieren oder aggregieren. Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten können auch als Kondensate oder Aggregate eingesetzt werden. Aggregate weisen vorzugsweise eine mittlere Größe von 0,5 bis 50 µm, bevorzugt von 10 bis 30 µm auf. Ebenso können gemahlene feste polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen als polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten eingesetzt werden, bei denen die Pulver eine Größe unterhalb von 10 µm aufweisen. Für die Mahlung sind insbesondere sog. Jet-mills bzw. Strahlmühlen geeignet, die üblicherweise bei erhöhten Drucken, d. h. zwischen 3 und 12 bar, arbeiten.

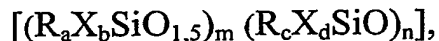
Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen der Formel



eingesetzt, mit a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4, R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen, die funktionelle Gruppen aufweisen, eingesetzt werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere oligomeren Silasesquioxane der Formel



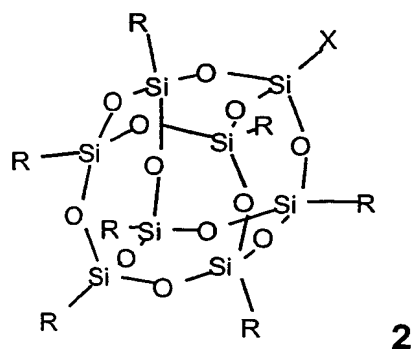
- eingesetzt, mit  $a, b, c = 0-1$ ;  $d = 1-2$ ;  $m+n \geq 4$ ;  $a+b = 1$ ;  $c+d = 2$ ; **R** = Wasserstoffatom, substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest und **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder ein solche Gruppen aufweisenden substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, wobei die Reste **R** gleich oder unterschiedlich und die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind.

Bevorzugte werden oligomere Silasesquioxane mit einer Struktur, ausgewählt aus

- 15  $[(RSiO_{1,5})_n]_z$  (= homoleptische Struktur),  
 $[(RSiO_{1,5})_m(RXS_iO_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte homoleptische Struktur),  
 $[(RSiO_{1,5})_m(R'SiO_{1,5})_n]_z$  (= heteroleptische Struktur) und  
 $[(RSiO_{1,5})_m(R'XS_iO_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte heteroleptische Struktur)  
mit  $m + n = z$  und  $z \geq 4$ , wobei  $z$  der Anzahl der Si-Atome in der Gerüststruktur des  
20 oligomeren Silasesquioxans entspricht, **R** und **R'** jeweils ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten, funktionalisierten oder unfunktionalisierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen und **X** eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Alkoxysilylalkyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Halogen-, Isocyanat-, Nitril-, Amino-  
25 oder Phosphingruppe darstellt, mit der Maßgabe, dass die Reste **R** gleich oder unterschiedlich, die Reste **R'** gleich oder unterschiedlich und die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind, eingesetzt.

Besonders bevorzugt können funktionalisierte Silasesquioxane der Struktur 2,

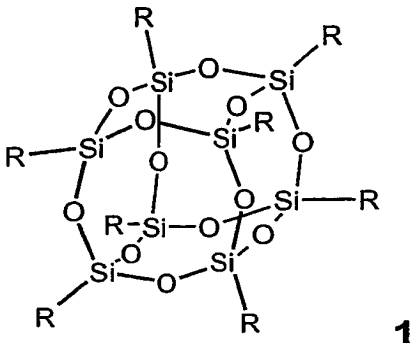




mit X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe  
 5 oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, der mit mindestens einer dieser Gruppen X funktionalisiert ist und R = Wasserstoffatom, substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe X, wobei die Gruppen X und/oder R gleich oder unterschiedlich sein können,  
 10 eingesetzt werden. Die Oberfläche selbst weist üblicherweise nicht die Verbindung gemäß Struktur 2 auf, sondern eine von der Verbindung abgeleitete Verbindung, die über den Rest X mit anderen Bestandteilen der Oberfläche chemisch verbunden ist. Besonders bevorzugte werden Verbindungen der Struktur 2 mit R = i-Butyl, eingesetzt.

15 Besonders bevorzugt werden polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen eingesetzt, die mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe oder mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe und mindestens eine vinylische Gruppe enthalten. Durch diese Gruppen wird eine besonders gute Haftung an der Oberfläche erreicht, da diese mit Hydroxy-Gruppen-haltigen Substraten reagieren können.

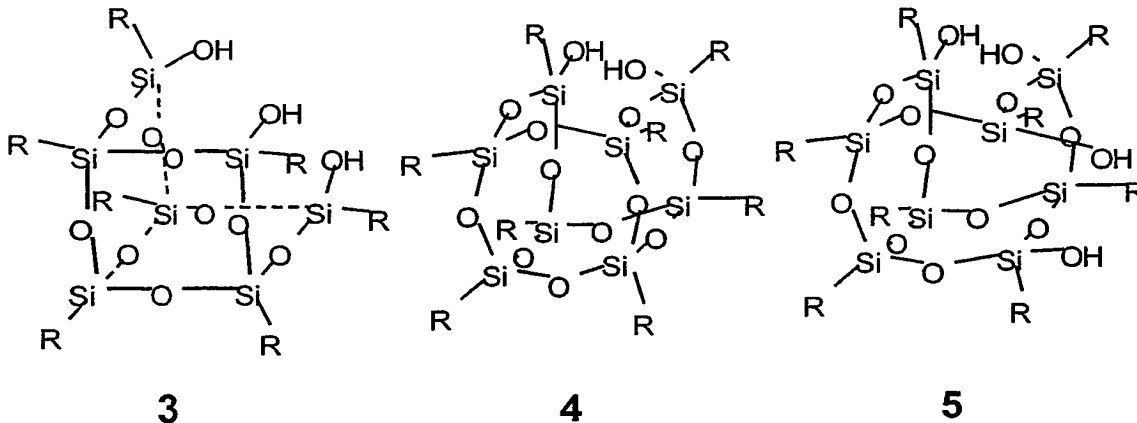
20 Es können auch vollständig kondensierte Silasesquioxane der Formel  $R_8Si_8O_{12}$  mit der Struktur 1 eingesetzt werden,



wobei die Reste **R** gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

5

Ebenso können unvollständig kondensierte Silasesquioxane eingesetzt werden. Beispiele für ein unvollständig kondensiertes Silasesquioxan zeigen die Strukturen 3, 4 oder 5, wobei die unvollständig kondensierten Silasesquioxane nicht auf diese Strukturen ausschließlich beschränkt sein sollen.



10

Die Reste **R** sind hierbei gleich oder verschieden und stellen ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest dar.

15

Insbesondere kann es vorteilhaft sein, wenn zumindest als polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung eine Verbindung eingesetzt wird, die durch Umsetzung von unvollständig kondensierten Silasesquioxanen z. B. der Struktur 3, 4 oder 5 mit monomeren funktionalisierten Silanen der Formel  $Y_3Si-X^1$ ,  $Y_2SiX^1X^2$  und/oder  $YSiX^1X^2X^3$  erhalten

werden, wobei die Gruppe Y eine Abgangsgruppe mit Y = Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe, die Gruppe X eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, wobei die Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich oder verschieden sind und die Reste R gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

10 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können oligomere Sphärosilicate eingesetzt werden.

Die genannten Silasesquioxane oder deren Ausgangsverbindungen sind z. B. bei den einschlägigen Handelsfirmen (Sigma-Aldrich, Gelest, Fluka) erhältlich. Sphärosilicate können von Tal Materials Inc., Ann Arbor (USA) bezogen werden. Es ist sowohl möglich mehrere Moleküle zu einem größeren Molekül zu kondensieren, z. B. über Spacer und/oder funktionelle Gruppen, als auch die Moleküle zu homo- und copolymerisieren oder durch Reaktion selbst an einem größeren Molekül bzw. sogar Polymer zu fixieren (Grafting). Beispielsweise können polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen über eine Hydrosilylierung mit Polymeren zur Reaktion gebracht werden.

Wie eingangs beschrieben lassen sich polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen gezielt herstellen, die durch ihre Größe und ihre gezielt eingestellte Inkompatibilität (nicht mischbar) gegenüber dem Werkstoff, dem sie zugegeben werden, in dem jeweiligen Werkstoff angeregt werden und so während der Verarbeitung des Werkstoffes an die Oberfläche wandern, um dort Nano- oder Mikrostrukturen zu erzeugen. Dies ist dann der Fall, wenn unpolare thermoplastische Kunststoffe wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Kautschuke etc. mit (den polaren) polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen kombiniert werden oder wenn die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen genügend Zeit haben, während des Aushärtvorgang eines duroplastischen Kunststoffs, wie z. B. Nitrocelluloseharzen, oder Lack- und Druckfarben aufgrund ihrer Struktur an die Oberfläche zu wandern. Solche polyedrischen

oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen sind bei der Migrationsbeschichtung und bei der direkten Herstellung von Gegenständen aus Werkstoffen einsetzbar, bei welchem eine Migration ebenfalls erwünscht wird.

- 5 Ebenso lassen sich aber auch gezielt polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen herstellen, die funktionelle Gruppen aufweisen, die es ermöglichen, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mit der Oberfläche oder dem organischen Matrixmaterial sich chemisch verbinden und so eine sehr dauerhafte Anbindung erfolgt. Solche polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen sind insbe-  
10 sondere bei der Herstellung einer Überzugsbeschichtung oder einer Matrixbeschichtung einsetzbar.

Die so hergestellten Oberflächen können je nach eingesetztem Additiv bzw. polyedrischer oligomerer Silizium-Sauerstoffclusterverbindung oder aber auch je nach eingesetztem Werk-  
15 stoff bereits hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Üblicherweise besitzen polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen hydrophobe Eigenschaften. Diese sind insbesondere dann ausgeprägt, wenn die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen Perfluoralkyl-Reste, wie z. B. eine Dimethyl(trifluorpropyl)silyloxy- oder eine Dimethyl(tridecafluorooctyl)silyloxy-Gruppe aufweisen. Es kann aber auch vorteilhaft  
20 sein, die strukturierte Oberfläche nachträglich durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Paraffine, Wachse, Fettsäureestern, funktionalisierte langkettige Alkanderivate oder Alkyldisilazane, zu hydrophobieren. Solche Behandlungsverfahren sind dem Fachmann geläufig.

- 25 Überraschenderweise lässt sich bei Thermoplasten und Duroplasten eine Verbesserung der Oberflächenhärte bzw. Kratzempfindlichkeit beobachten. Transparente Systeme, wie z. B. Glas oder „Plexiglas<sup>®</sup>“, werden entspiegelt. Hochglänzende Oberflächen, wie z. B. Lacke, werden so mattiert, dass einerseits der Hochglanz verschwindet, andererseits die Transparenz voll erhalten bleibt. Durch Zugabe der polyedrischen oligomeren Silizium-  
30 Sauerstoffclusterverbindungen tritt allgemein eine Hydrophobierung auf, die sich durch geeignete Funktionalisierung, wie z. B. mit Fluor-Gruppen, noch verstärken lässt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. zur Herstellung von Folien oder Filmen mit Antiblockiereigenschaften verwendet werden. Ebenso kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von entspiegelten transparenten Oberflächen, insbesondere zur Herstellung von entspiegelten Glas- oder Kunststoffoberflächen verwendet werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb ebenfalls entspiegelte Glas- und Kunststoffoberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine erfindungsgemäße Oberfläche, welche polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, aufweisen. Des weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Glas- oder Kunststoffoberflächen verwendet werden. Erfindungsgemäß behandelte Kunststoffoberflächen weisen eine erhöhte Kratzfestigkeit und Abriebfestigkeit auf. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind außerdem waschbeständige Überzugsbeschichtungen erhältlich, die hydrophobe und selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Außerdem können Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste durch Verwendung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen anfärbbar und lackierbar ausgerüstet werden.

Die erfindungsgemäßen strukturierten Oberflächen sowie das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieser Oberflächen wird an Hand der Figuren Fig. 1 bis Fig. 7 näher erläutert.

In Fig. 1 a ist ein Werkstoff **W** zu sehen, auf den eine Beschichtung **B** aufgebracht wurde, die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten (-partikel) **S** aufweist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten die Struktur der Oberfläche bestimmen.

In Fig. 1 b ist schematisch ein Werkstoff **W** zu sehen, auf den eine Beschichtung **B** aufgebracht wurde, die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten (-partikel) **S** und Additive **A** aufweist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten **S** und die Additive **A** die Struktur der Oberfläche bilden.

In Fig. 2 a ist ein Werkstoff **W** zu sehen, auf den eine Beschichtung **B** aufgebracht wurde, die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten (-partikel) **S** in einer mehrfachen Lage aufweist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten die Struktur der Oberfläche bestimmen. In diesem Fall

kann die Beschichtung bzw. die Dicke des Matrixmaterials sehr wohl größer als der Durchmesser einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit sein. Die Struktur kann ausgebildet werden, solange die mehrlagigen polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten dicker sind als die Dicke des Matrixmaterials.

5

Fig. 2 b stellt die Situation wie in Fig. 2 a dar mit dem Unterschied, dass die Struktur zusätzlich auch von den Additiven A gebildet wird.

10 In Fig. 3 a ist ein Werkstoff W zu sehen, dem bei der Herstellung polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen S beigemischt wurden und die bei der Herstellung des Gegenstandes an die Oberfläche des Werkstoffes migriert sind.

15 In Fig. 3 b ist ein Werkstoff W zu sehen, dem bei der Herstellung nicht mischbare polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen S und nicht mischbare Additive A beigemischt wurden, die bei der Herstellung des Gegenstandes an die Oberfläche des Werkstoffes migriert sind.

20 In Fig. 4 a ist ein Werkstoff W zu sehen, auf den eine Beschichtung B aufgebracht wurde, die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten (-partikel) S aufweist. Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten sind in diesem Beispiel so ausgewählt, dass sie an die Oberfläche der Beschichtung migrieren und so die Struktur der Oberfläche bilden.

25 In Fig. 4 b ist ein Werkstoff W zu sehen, auf den eine Beschichtung B aufgebracht wurde, die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten (-partikel) S und Additive A aufweist. Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten und die Additive sind in diesem Beispiel so ausgewählt, dass sie an die Oberfläche der Beschichtung migrieren und so die Struktur der Oberfläche bilden.

30 Fig. 5 zeigt schematisch die physikalische Fixierung einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung gemäß Struktur 1 in einer Oberfläche O. Diese Art der Fixierung tritt insbesondere bei den Verfahren Migrationsbeschichtung oder Migrationsgegenstand auf.

Fig. 6 zeigt schematisch die chemische Fixierung einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung an einer Oberfläche O über eine Urethanbrücke (OC(O)NH). Diese kovalente Anbindung kann z. B. durch chemische Reaktion einer OH-Gruppen aufweisende Oberfläche mit einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung gemäß Struktur 2 mit X = Isocyanatgruppe gebildet werden. Diese Art der Fixierung findet insbesondere bei der Überzugsbeschichtung Anwendung.

Fig. 7 zeigt schematisch die chemische Fixierung einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung in einer Matrix M, die auf einer Oberfläche O aufgebracht ist, über mehrere Urethanbrücken (OC(O)NH). Diese kovalente Anbindung kann z. B. durch chemische Reaktion einer Isocyanat-Gruppen aufweisender Matrix, z. B. einem Lack, mit einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung gemäß Struktur 2 mit X = OH-Gruppe und R = X gebildet werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche durch die Beschichtung mit einer Matrix, die eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit aufweist, eine Struktur aufweist, die durch die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit gebildet wird. Diese Art der Fixierung findet insbesondere bei dem Verfahren der Matrixbeschichtung Anwendung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken:

### 1. Herstellung der Silasesquioxane

#### Beispiel 1.1: Synthese von (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> aus (Isobutyl)Si(OMe)<sub>3</sub>

Zu einer Lösung von 446 g (2,5 mol) Isobutyltrimethoxysilan (Isobutyl)Si(OMe)<sub>3</sub> in 4300 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 6,4 g (0,11 mol) KOH in 200 ml H<sub>2</sub>O gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 3 Tage bei 30 °C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> wird in einer Ausbeute von 262 g (96 %) erhalten.

#### Beispiel 1.2: Synthese von (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> aus (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (Beispiel für die Synthese eines unvollständig kondensierten Silasesquioxans)

Bei einer Temperatur von 55 °C werden 55 g (63 mmol) (Isobutyl)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> in 500 ml eines Aceton-Methanol-Gemisches (Volumenverhältnis 84 : 16) gegeben, welches 5,0 ml (278 mmol) H<sub>2</sub>O und 10,0 g (437 mmol) LiOH enthält. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 18 h bei 55 °C gerührt und danach zu 500 ml 1N Salzsäure gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml CH<sub>3</sub>OH gewaschen. Nach Trocknen an Luft werden 54,8 g (96 %) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> erhalten.

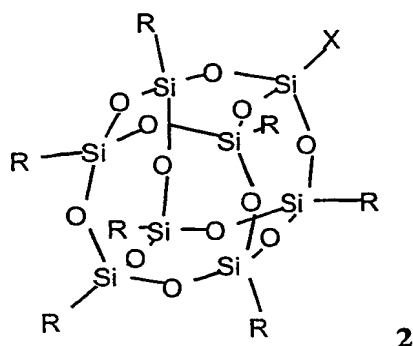
**Beispiel 1.3: Funktionalisiertes Silasesquioxan mit einer Alkoxysilylalkyl-Endgruppe ((Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>)**

10 **1. Schritt:** Zu einer Lösung von 10,0 g (12,6 mmol) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) bei 20 °C werden 2,0 ml Trimethoxyvinylsilan zugegeben. Danach werden 0,5 ml einer Et<sub>4</sub>NOH-Lösung (Tetraethylammoniumhydroxid) in Wasser (35 Gew.-%- Lösung in Wasser) eingerührt. Dies entspricht 1,2 mmol Base und 18 mmol Wasser. Diese Mischung wird über  
15 Nacht gerührt. Danach wird das Produkt durch Zugabe von 200 ml CH<sub>3</sub>OH ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt mit 30 ml Aceton gewaschen und nach Trocknen an Luft werden 6,1 g (57 %) eines weißen Pulvers an (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(CH=CH<sub>2</sub>) erhalten.

20 **2. Schritt:** Zu einer Lösung von 5,0 g (5,9 mmol) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(CH=CH<sub>2</sub>) in 15 ml Toluol werden bei 20 °C 1,2 ml (6,4 mmol) Triethoxysilan und 50 mg eines Platin-Divinyltetra-methyldisiloxan-Komplexes in Xylol (Lieferung: Fa. Gelest) gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt. Danach wird das Endprodukt durch Zugabe von 150 ml Acetonitril ausgefällt. Nach Abfiltrieren wird das  
25 Produkt mit 2 x 20 ml Acetonitril gewaschen. Die Ausbeute ist beim 2. Schritt 100 %.

Man erhält ein Silasesquioxan der Struktur 2, wobei X einen Ethoxysilylethyl-Rest und R einen i-Butylrest darstellt.





**Beispiel 1.4: Funktionalisiertes Silasesquioxan mit Dimethylvinylsilyl-Endgruppen**  
**(Synthese von (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(SiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)**

- 5 Zu einer Lösung von 10 g (12,6 mmol) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> in 100 ml THF (Tetrahydrofuran), das 20 ml Et<sub>3</sub>N (Triethylamin) enthält, werden bei 20 °C 5,68 ml Vinyltrimethylchlorsilan (41,6 mmol) zugegeben. Diese Mischung wird am Rückflusskühler 15 Minuten erhitzt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und das Produkt mit 2 x 100 ml n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum angedickt und dann in 20 ml Toluol  
 10 gelöst. Nach dem Ausfällen durch Zugabe von 100 ml Acetonitril erhält man (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(SiMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in einer Ausbeute von 85 %.

**2. Herstellung der Druckfarben- und Lackfilme**

15 **Beispiel 2.1: Herstellung einer Toluoltiefdruckfarbe**

a) 70 Gewichtsteile Harzlösung (bestehend aus 51 Gewichtsteilen Shebyharz in 49  
 Gewichtsteilen Toluol)

8 Gewichtsteile gelbes Pigment

21 Gewichtsteile Toluol

20

Für die Herstellung dieser Toluoltiefdruckfarbe dient eine Perlmühle der Fa. Netzsch. Die Probeandrucke erfolgen auf einem Labortiefdruckgerät der Fa. Prüfbau. Aus diesen werden runde Prüfkörper mit ca. 3 cm Durchmesser geschnitten.

- 25 b) Es wird verfahren wie in 2.1 a) nur dass mit einem Dissolver der Firma Heidolph 1,0 Gew.-% Silasesquioxan gemäß Beispiel 1.1 in die fertige Druckfarbe eingearbeitet werden.

c) Analog erfolgt die Herstellung mit 0,6 Gew.-% Silasesquioxan gemäß Beispiel 1.2 und 0,6 Gew.-% Wachs Ceridust® 9615 A (CLARIANT AG).

### **Beispiel 2.2: Herstellung einer Offsetfarbe**

5 a) Für die Herstellung der Offset-Druckfarbe wird ein wachsfreies System verwendet (Rapida-Blau-Druckfarbe, Fa. Michael Huber GmbH). Die Einarbeitung von 5,0 Gew.-% Silasesquioxan gemäß Beispiel 1.2 erfolgt auf einem Laborwalzenstuhl (Fa. IGT, Typ AE). Die Probeandrucke erfolgen auf einem Laboroffset-Druckgerät der Fa. IGT. Aus diesen werden runde Prüfkörper mit ca. 2 cm Durchmesser geschnitten.

10

b) Es wird verfahren wie in 2.2 a) nur dass 3,0 Gew.-% Silasesquioxan gemäß Beispiel 1.2, das zuvor mit einer Laborjetmill auf eine Korngröße kleiner 10 µm (gemessen mit dem Laser-Granulometer 715 der Fa. CILAS) zerkleinert wurde und 1,0 Gew.-% Aerosil® R 974 (DEGUSSA AG) in die fertige Druckfarbe eingearbeitet werden.

15

### **Beispiel 2.3: Herstellung des NC-Prüflackes**

a) Es wird ein handelsüblicher Nitrocellulosehochglanzlack der Firma CLOUTH (Holzlack) verwendet. Die fertige Lackmischung wird mit einem Laborraketel in einer Stärke von 150 µm auf schwarze Prüfkörper aufgezogen.

20

b) In diesen Prüflack gemäss 2.3 a) werden 2 Gew.-% Silasesquioxan gemäß Beispiel 1.1 und 1 Gew.-% VESTOWAX® Spray 30 (= mikronisiertes Fischer-Tropsch-Wachs, kleiner 15 µm, Degussa AG) mit einem Dissolver der Firma Heidolph eingearbeitet. Ansonsten wird verfahren wie in 2.3 a).

25

### **Beispiel 2.4: Herstellung eines Pulverlackes**

a) Ein handelsüblicher Pulverlack der Firma FREI (FREOPOX EKP-7) wird in einer Dicke von 150 µm auf ein Stahlblech aufgerakelt. Dieses beschichtete Stahlblech setzt man 3 Minuten einer Temperatur von 180 °C aus. Dieses wird in Beispiel 3.3 als Prüfkörper  
30 eingesetzt.

b) Grundsätzlich wird verfahren wie in 2.4 a) nur dass man 3,0 Gew.-% Silasesquioxan

gemäß Beispiel 1.4, das zuvor mit einer Laborjetmill auf eine Korngröße kleiner 10 µm (gemessen mit dem Laser-Granulometer 715 der Fa. CILAS) zerkleinert wurde, zusetzt. Dieses wird vor dem Aufrakelprozess vorher in einem Laborpulvermischer eingemischt.

#### 5 **Beispiel 2.5: Polymethacrylat-Platte**

a) Eine käufliche Polymethacrylatplatte wird mit Aceton entfettet.

b) Es wird verfahren wie in 2.5 a) nur dass man die Polymethacrylatprüfplatte nachträglich mit einer Mischung von 0,3 Gew.-% Aerosil® R 974 und 0,8 Gew.-% Silasesquioxan gemäß Beispiel 1.3 über eine mit Drivosol® gefüllte Sprayflasche gleichmäßig besprüht.

10

#### **Beispiel 2.6: Glas-Prüfkörper**

Es wird ein üblicher Glasprüfkörper verwendet und analog 2.5 a) und 2.5 b) behandelt.

#### **Beispiel 2.7: Beton-Prüfkörper**

15 Es wird ein üblicher Beton-Prüfkörper verwendet analog 2.5 a) und 2.5 b) verfahren, außer dass eine Entfettung nicht vorgenommen wird.

### **3. Prüfung**

20

#### **Beispiel 3.1: Prüfung der selbstreinigenden Eigenschaften**

Selbstreinigende Oberflächen weisen grundsätzlich einen Abrollwinkel von kleiner 20°, besonders bevorzugt kleiner 10° auf, wobei der Abrollwinkel so definiert ist, dass ein aus 1 cm Höhe auf eine auf einer schiefen Ebene ruhenden planen Oberfläche aufgebracht

25 Wassertropfen abrollt. Die Fortschreitwinkel und die Rückzugswinkel liegen oberhalb von 140°, bevorzugt oberhalb von 150° und weisen eine Hysterese von kleiner 15°, vorzugsweise kleiner 10° auf. Dadurch, dass die erfindungsgemäßen Oberflächen einen Fortschreit- und Rückzugswinkel oberhalb von zumindest 140°, vorzugsweise oberhalb von 150° aufweisen, werden besonders gute selbstreinigende Oberflächen zugänglich.

30

Visuell wird anhand eines aufgetragenen Wassertropfens das Verhalten beurteilt, wobei die Noten von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft) verwendet werden.

**Beispiel 3.2: Prüfung der Abriebfestigkeit**

Verwendung des Geräts Quartant-Scheuerprüfer (Firma Prüfbau GmbH). Die Farbprüfkörper sind rund mit einem Durchmesser von 2 bis 3 cm. Feststellung der Anzahl der Hübe, bis zu der sich auf einem weißen Prüfpapier kein Farbabrieb feststellen lässt. Eine hohe Zahl  
 5 bedeutet eine gute Abriebfestigkeit, eine niedrige Zahl eine schlechte Abriebfestigkeit.

**Beispiel 3.3: Prüfung der Kratzfestigkeit**

Mit einem Metallring am Finger wird mit konstanter Belastung über den Prüfkörper (15 cm x 5 cm) schnell gestrichen. Danach wird der Prüfkörper visuell beurteilt. Die  
 10 Prüfkörper werden gemäß den Beispielen 2.3 a), 2.3 b), 2.4 a), 2.4 b), 2.5 a) und 2.5 b) hergestellt. Das a)-Beispiel ist nicht erfindungsgemäß und entspricht der Null-Probe, während das b)-Beispiel gemäß der Erfindung ist.

Für die Beurteilung der Kratzfestigkeit werden die Noten von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft)  
 15 verwendet.

**Beispiel 3.4: Entspiegelnde Wirkung**

Diese Prüfung wird visuell an Glas und PMMA durchgeführt. Die Prüfkörper werden gemäß den Beispielen 2.5 a), 2.5 b), 2.6 a) und 2.6 b) hergestellt. Das a)-Beispiel ist nicht  
 20 erfindungsgemäß und entspricht der Null-Probe, während das b)-Beispiel gemäß der Erfindung ist. Dabei werden die Noten von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft) verwendet.

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Versuche in den Beispielen 3 tabellarisch an.

**Tabelle 1**

Prüfkörper	Nicht Erfindungs-Gemäss	Erfindungs-Gemäss	Prüfung 3.1. Selbstreinigende Eigenschaften	Prüfung 3.2. Abriebfestigkeit (erreichte Hübe)	Prüfung 3.3. Kratzfestigkeit
2.1.a)	X		5	10	-
2.1.b)		X	3	45	-
2.1.c)		X	2	300	-
2.2.a)	X		5	5	-

Prüfkörper	Nicht Erfindungs- Gemäss	Erfindungs- Gemäss	Prüfung 3.1. Selbstreinigende Eigenschaften	Prüfung 3.2. Abriebfestigkeit (erreichte Hübe)	Prüfung 3.3. Kratzfestigkeit
2.2.b)		X	1	50	-
2.3.a)	X		5	-	5
2.3.b)		X	2	-	1
2.4.a)	X		4	-	4
2.4.b)		X	2	-	1
2.5.a)	X		4	5*	4
2.5.b)		X	2	1*	2
2.6.a)	X		5	5*	-
2.6.b)		X	1	1*	-
2.7.a)	X		5	-	
2.7.b)		X	2	-	-

\* = entspiegelnde Wirkung

An Hand der in der Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse wird deutlich, dass der Zusatz der erfindungsgemäßen Silasesquioxane – je nach System – zu einer Verbesserung der Abrieb- und Kratzfestigkeit, zu einer entspiegelnden Wirkung sowie zu selbstreinigenden

5 Eigenschaften führt.

**Patentansprüche:**

1. Strukturierte, hydrophobe Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Oberfläche polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist,  
welche zumindest teilweise die Erhebungen bilden.
2. Oberfläche gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass die Oberfläche eine Oberfläche einer Beschichtung ist, die polyedrische oligomere  
Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist.
3. Oberfläche gemäß Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die Beschichtung  
von 0,1 bis 30 Gewichtsteile einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster-  
verbindung,  
von 0 bis 30 Gewichtsteile zumindest eines Additivs und  
von 40 bis 99,9 Gewichtsteile einer anorganischen und/oder organischen Matrix aufweist.  
20
4. Oberfläche gemäß Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Additiv eine Partikelgröße von 0,0001 bis 20 µm aufweist.
- 25 5. Oberfläche gemäß Anspruch 3 oder 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die organische Matrix zumindest einen thermoplastischen, elastomeren oder  
duroplastischen Kunststoff aufweist.
- 30 6. Oberfläche gemäß Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Kunststoff ausgewählt ist aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolyester,

Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyurethan, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polymethacrylatcopolymer, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Phenolharz, Polyoxomethylen, Epoxidharz, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymeren des Styrols, ABS-Polymer, Alkydharz, ungesättigtem Polyesterharz, Nitrocelluloseharz oder Kautschuk.

7. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein Druckfarben- oder Lackfilm oder ein Anstrich ist.

8. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung auf einen anorganischen oder organischen Werkstoff aufgebracht ist.

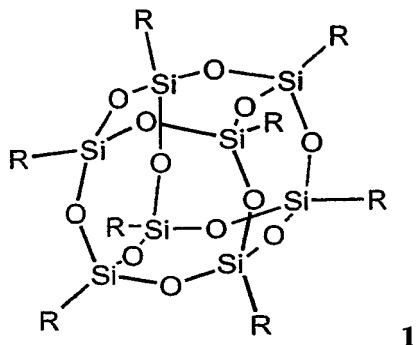
9. Oberfläche gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung auf einen Werkstoff aus Glas, Keramik, Kunststoff, Metall, mineralischem Baustoff, textilem Gewebe oder Fasern aufgebracht ist.

10. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mit einem Molekulargewicht größer 400 g/mol aufweist.

11. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten chemisch und/oder physikalisch mit der Oberfläche verbunden sind.

12. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten vollständig kondensierte Silasesquioxane der Formel  $R_8Si_8O_{12}$  mit der Struktur 1 sind,



wobei die Reste **R** gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder ein substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

13. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11,

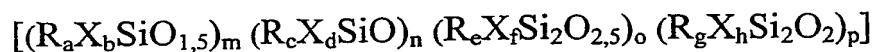
dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen basieren, die funktionelle Gruppen aufweisen.

14. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit auf einer polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindung der Formel



basiert, mit  $a, b, c = 0-1$ ;  $d = 1-2$ ;  $e, f, g = 0-3$ ;  $h = 1-4$ ;  $m+n+o+p \geq 4$ ;  $a+b = 1$ ;  $c+d = 2$ ;  $e+f = 3$  und  $g+h = 4$ ; **R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-,



Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**, wobei die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind und die Substituenten vom Typ **X** gleich oder unterschiedlich sind.

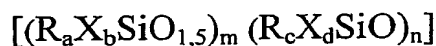
5

15. Oberfläche gemäß Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit auf einer oligomeren Silasesquioxanverbindung der Formel

10



basiert, mit  $a, b, c = 0-1$ ;  $d = 1-2$ ;  $m+n \geq 4$ ;  $a+b = 1$ ;  $c+d = 2$ ;

15

**R** = Wasserstoffatom, substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest und **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder ein solche Gruppen aufweisender substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, wobei die Reste **R** gleich oder unterschiedlich und die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind.

20

16. Oberfläche gemäß Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

25

dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit auf einer oligomeren Silasesquioxanverbindung mit einer Struktur, ausgewählt aus

$[(RSiO_{1,5})_n]_z$  (= homoleptische Struktur),

$[(RSiO_{1,5})_m(RXSiO_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte homoleptische Struktur),

$[(RSiO_{1,5})_m(R'SiO_{1,5})_n]_z$  (= heteroleptische Struktur) und

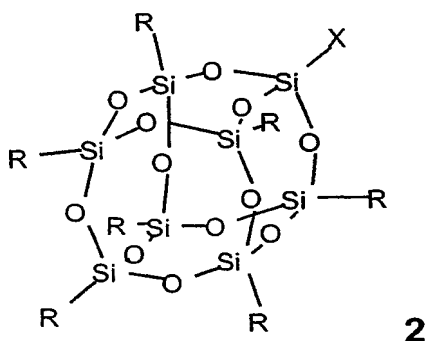
30

$[(RSiO_{1,5})_m(R'XSiO_{1,0})_n]_z$  (= funktionalisierte heteroleptische Struktur)

mit  $m + n = z$  und  $z \geq 4$ , wobei  $z$  der Anzahl der Si-Atome in der Gerüststruktur des

oligomeren Silasesquioxans entspricht, **R** und **R'** jeweils ein Wasserstoffatom, einen substituierten oder unsubstituierten, funktionalisierten oder unfunktionalisierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest darstellen und **X** eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Alkoxysilylalkyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Halogen-, Isocyanat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, mit der Maßgabe, dass die Reste **R** gleich oder unterschiedlich, die Reste **R'** gleich oder unterschiedlich und die Reste **X** ebenfalls gleich oder unterschiedlich sind, basiert.

- 10 17. Oberfläche gemäß Anspruch 15 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit auf einer funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanverbindung der Struktur 2



15

basiert, mit **X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe oder ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, der mit mindestens einer dieser Gruppen funktionalisiert ist und **R** = Wasserstoffatom, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, Heteroarylrest oder ganz oder teilweise eine Gruppe **X**.

- 25 18. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 17  
dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe und/oder mindestens eine Alkoxysilyl-Gruppe und mindestens eine vinylische Gruppe enthalten.

5 19. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 17

dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen basieren, die mindestens eine Alkoxysilylalkyl-Gruppe aufweisen.

10

20. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusterverbindungen basieren, die mindestens eine freie Hydroxy- oder Aminogruppe aufweisen.

15

21. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 14 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einer funktionalisierten oligomeren Silasesquioxanverbindung basieren, die durch Umsetzung von Silasesquioxanen mit freien Hydroxy-Gruppen mit monomeren funktionalisierten Silanen der Formel  $Y_3Si-X^1$ ,  $Y_2SiX^1X^2$  und/oder  $YSiX^1X^2X^3$  erhalten wird, wobei die Gruppe Y eine Abgangsgruppe mit Y = Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe, die Gruppe X eine Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino- oder Phosphingruppe darstellt, wobei die Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich oder verschieden sind sowie die Reste R gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl-, Heteroarylrest darstellen.

20

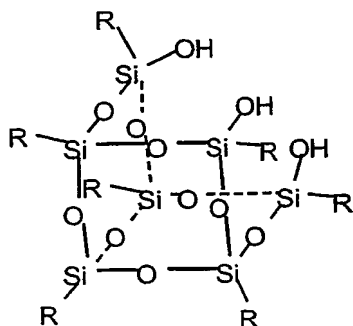
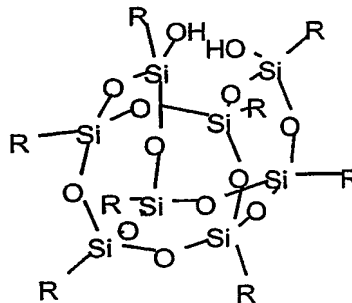
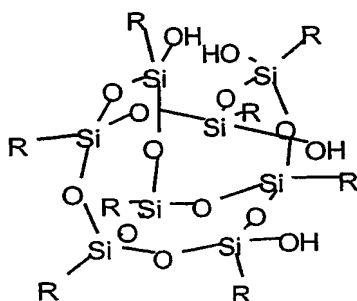
25

30

22. Oberfläche gemäß Anspruch 15 oder 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten auf einem oligomeren unvollständig kondensierten Silasesquioxan der Struktur 3, 4 oder 5 basieren,

**3****4****5**

- 5 wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl-, oder Heteroarylrest darstellen.

23. Oberfläche gemäß Anspruch 14,

10 dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit auf einem oligomeren Sphärosilikat basiert.

24. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 23

15 dadurch gekennzeichnet,

dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten eine molekulare

Größe von 0,1 bis 500 nm und ein Molekulargewicht von 700 bis 3000 g/mol aufweisen.

25. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Oberfläche selbstreinigende Eigenschaften aufweist.

26. Oberfläche gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Oberfläche kratzfest, abriebfest und/oder anfärbbar ist.

10

27. Verfahren zur Herstellung von Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis  
26,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass auf eine Oberfläche eine polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterver-  
15 bindung aufgebracht und fixiert wird.

28. Verfahren gemäß Anspruch 27,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass auf einer Oberfläche eine Beschichtung erzeugt wird, die polyedrische oligomere  
20 Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist.

29. Verfahren gemäß Anspruch 27 oder 28,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Beschichtung durch Aufbringen einer zumindest eine polyedrische oligomere  
25 Silizium-Sauerstoffclusterverbindung aufweisende Mischung auf die Oberfläche und  
durch anschließender Fixierung die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoff-  
clustereinheiten erzeugt werden.

30. Verfahren gemäß Anspruch 29,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Aufbringen durch Aufsprühen, Aufspritzen, Aufstreichen oder Aufrakeln einer  
flüssigen Mischung erfolgt.

31. Verfahren gemäß Anspruch 29 oder 30,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Fixierung chemisch oder physikalisch erfolgt.

5 32. Verfahren gemäß Anspruch 27 oder 28,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei der Verarbeitung des die Oberfläche aufweisenden Werkstoffes eine mit diesem  
Werkstoff nicht mischbare polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclusterverbindung  
zugegeben wird, welche beim Erwärmen des Werkstoffes zur endgültigen Formgebung an  
10 die Oberfläche wandert und sich dort abscheidet.

33. Verwendung des Verfahrens gemäß zumindest einem der Ansprüche 27 bis 32 zur  
Herstellung von Folien oder Filmen mit Antiblockeigenschaften, zur Herstellung von  
entspiegelten Glas- oder Kunststoffoberflächen oder zur Herstellung von  
15 selbstreinigenden Glas- oder Kunststoffoberflächen.

34. Entspiegelte Glasoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Oberfläche gemäß  
zumindest einem der Ansprüche 1 bis 26 aufweist.

20 35. Entspiegelte Kunststoffoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Oberfläche  
gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 26 aufweist.

36. Waschbeständiger Überzug mit hydrophoben und selbstreinigenden Eigenschaften,  
erhältlich nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 27 bis 32.

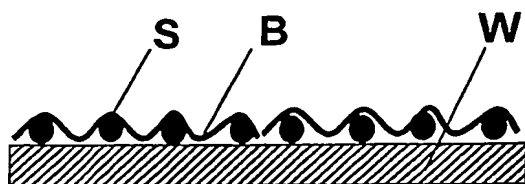


Fig. 1 a

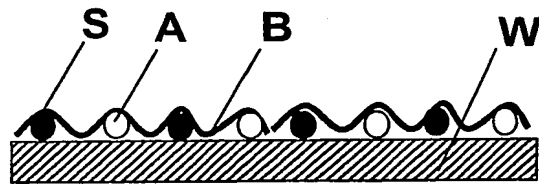


Fig. 1 b

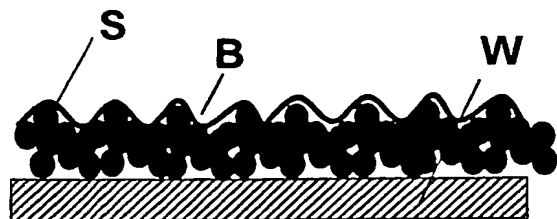


Fig. 2 a

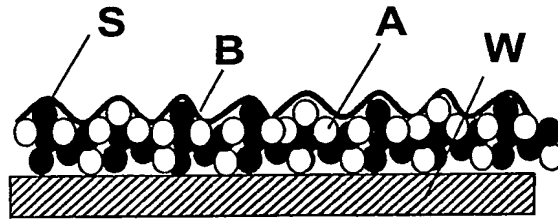


Fig. 2 b

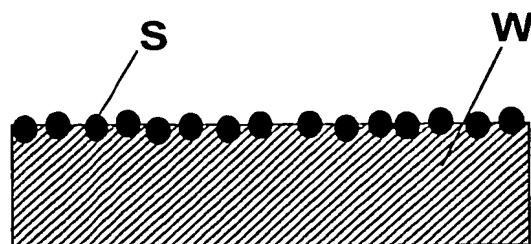


Fig. 3 a

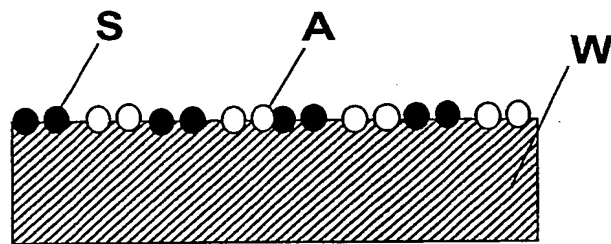


Fig. 3 b

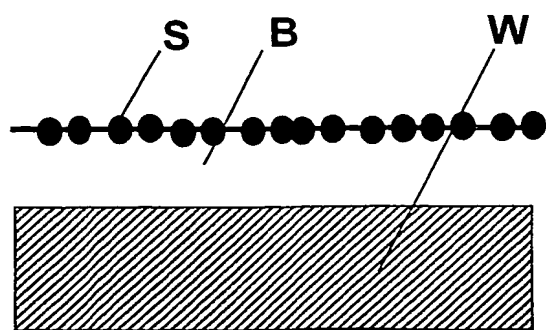


Fig. 4 a

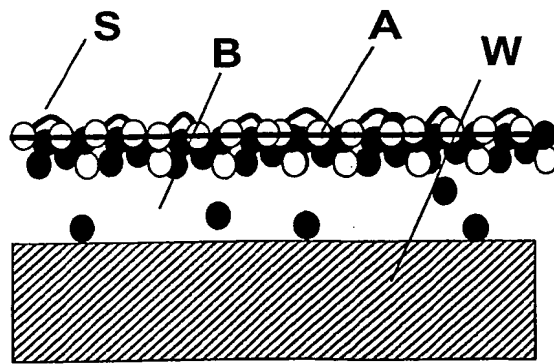


Fig. 4 b

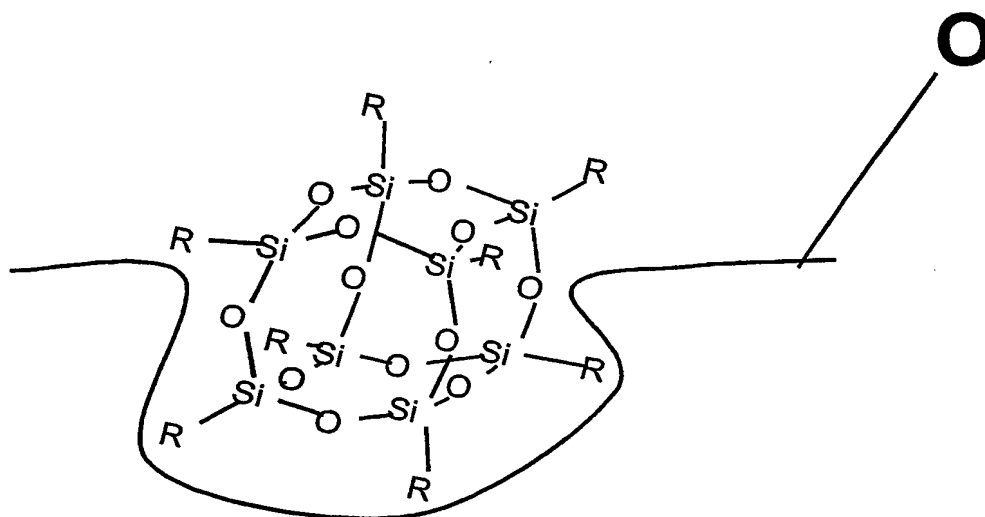


Fig. 5

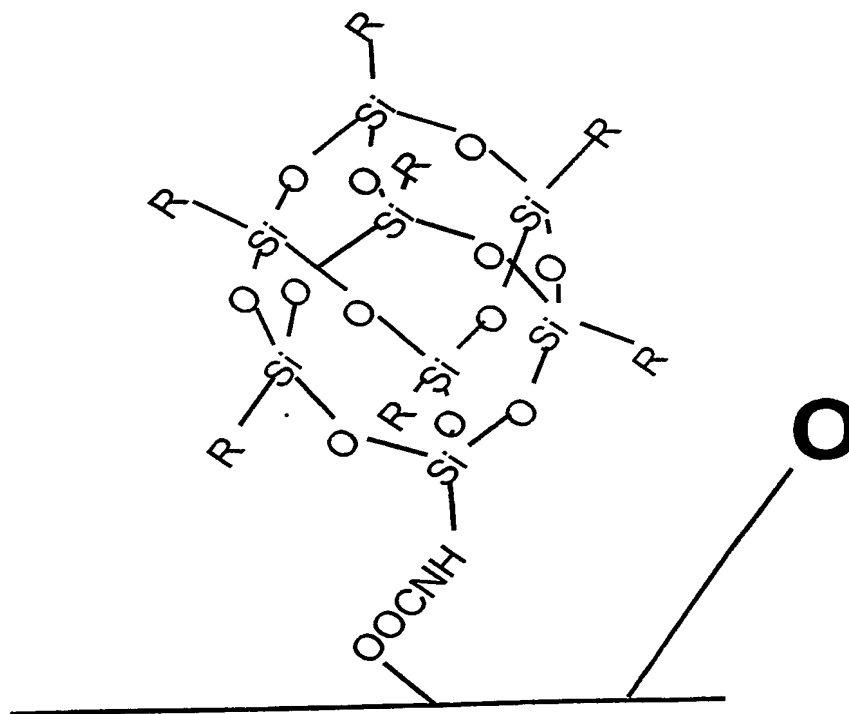


Fig. 6



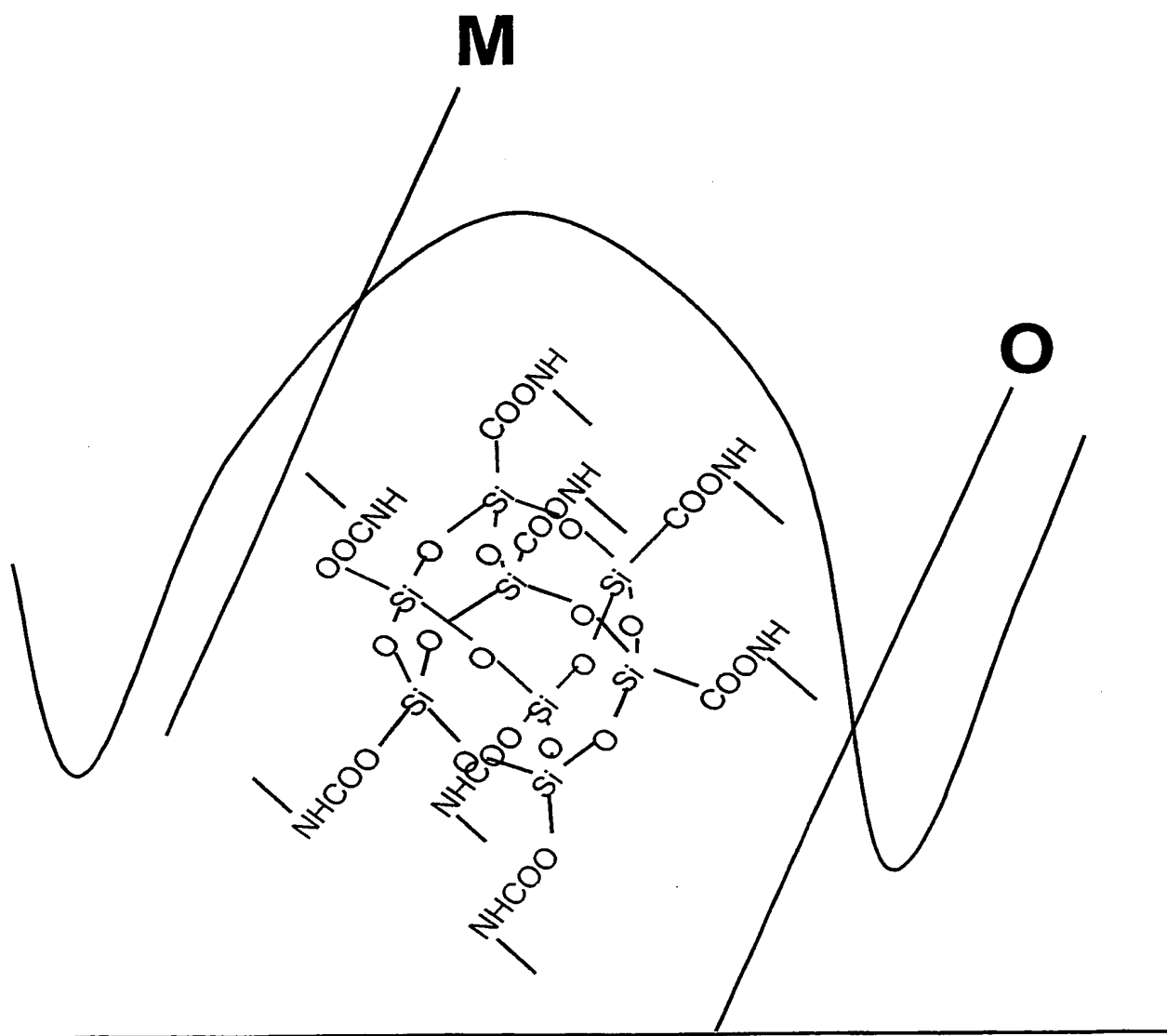


Fig. 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/12486

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D183/04 C08L83/04 C08J7/04 C09D4/00 C03C17/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08L C08J C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 825 230 A (DOW CORNING ASIA LTD) 25 February 1998 (1998-02-25) page 2, line 12 -page 3, line 5; claim 1	1-36
X	WO 01 10871 A (HYBRID PLASTICS) 15 February 2001 (2001-02-15) page 1, line 12,13 -page 9	1-23
A	US 6 270 561 B1 (NGUYEN MY T) 7 August 2001 (2001-08-07) column 3, line 16-23	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2003

Date of mailing of the international search report

21/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/02/12486

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0825230	A	25-02-1998	JP	10060279 A	03-03-1998
			EP	0825230 A1	25-02-1998
			US	6153689 A	28-11-2000
WO 0110871	A	15-02-2001	AU	6524400 A	05-03-2001
			CN	1377361 T	30-10-2002
			EP	1208105 A1	29-05-2002
			WO	0110871 A1	15-02-2001
US 6270561	B1	07-08-2001	NONE		

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D183/04 C08L83/04 C08J7/04 C09D4/00 C03C17/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08L C08J C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 825 230 A (DOW CORNING ASIA LTD) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Seite 2, Zeile 12 -Seite 3, Zeile 5; Anspruch 1	1-36
X	WO 01 10871 A (HYBRID PLASTICS) 15. Februar 2001 (2001-02-15) Seite 1, Zeile 12,13 -Seite 9	1-23
A	US 6 270 561 B1 (NGUYEN MY T) 7. August 2001 (2001-08-07) Spalte 3, Zeile 16-23	1-26



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Buestrich, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP98/02/12486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0825230	A	25-02-1998	JP 10060279 A	03-03-1998
			EP 0825230 A1	25-02-1998
			US 6153689 A	28-11-2000
WO 0110871	A	15-02-2001	AU 6524400 A	05-03-2001
			CN 1377361 T	30-10-2002
			EP 1208105 A1	29-05-2002
			WO 0110871 A1	15-02-2001
US 6270561	B1	07-08-2001	KEINE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**